

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

PRIORITY LETTER

JAC/cah



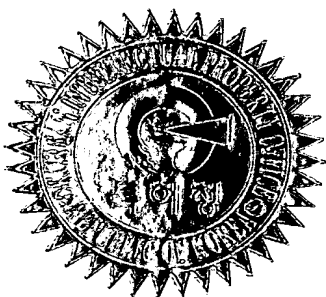
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0085830
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 11월 28일
Date of Application NOV 28, 2003

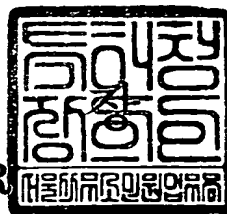
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2004 년 02 월 13 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

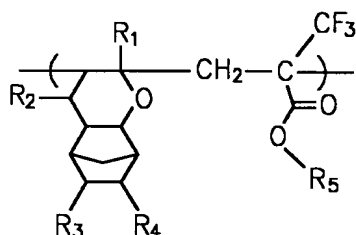
【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0045
【제출일자】	2003.11.28
【국제특허분류】	G03F
【발명의 명칭】	다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머로부터 얻어지는 감광성 폴리머 및 화학증폭형 레지스트 조성물
【발명의 영문명칭】	Photosensitive polymers and chemically amplified resist compounds obtained from alkenyl ether monomer having multi-ring structure
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2003-003435-0
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2003-003436-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김현우
【성명의 영문표기】	KIM, Hyun Woo
【주민등록번호】	700208-1921219
【우편번호】	445-973
【주소】	경기도 화성군 태안읍 반월리 현대아파트 302-1001
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	우상균
【성명의 영문표기】	WOO, Sang Gyun
【주민등록번호】	630727-1010213

【우편번호】 449-846
【주소】 경기도 용인시 수지읍 풍덕천리 삼성5차아파트 523동 1704호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
이영필 (인) 대리인
이해영 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 83 면 83,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 91 항 3,021,000 원
【합계】 3,133,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머와 α -플루오르화 아크릴레이트 모노머와의 교호 공중합체 (alternating copolymer)로 이루어지는 감광성 폴리머 및 화학증폭형 레지스트 조성물에 관하여 개시한다. 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 다음 구조의 제1 반복 단위를 포함하고 3,000 ~ 100,000의 중량 평균 분자량을 가진다.



식중, R_1 및 R_2 는 각각 수소 원자 또는 메틸기이고, R_3 및 R_4 는 각각 수소 원자, 히드록시기, 또는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 탄화수소 함유기이고, R_5 는 수소 원자 또는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 탄화수소 함유기이다.

【색인어】

알케닐 에테르, 다중환, α -플루오르화 아크릴레이트, 교호 공중합체, 157nm

【명세서】**【발명의 명칭】**

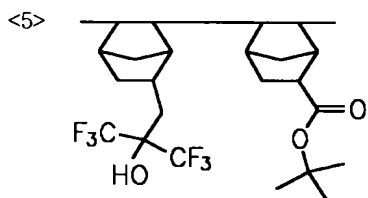
다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머로부터 얻어지는 감광성 폴리머 및 화학증폭형 레지스트 조성물{Photosensitive polymers and chemically amplified resist compounds obtained from alkenyl ether monomer having multi-ring structure}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 포토레지스트 등의 전자 공업 재료로 사용될 수 있는 폴리머 및 레지스트 조성물에 관한 것으로, 특히 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머로부터 얻어지는 감광성 폴리머 및 화학증폭형 레지스트 조성물에 관한 것이다.
- <2> 반도체 제조 공정이 복잡해지고 반도체 소자의 집적도가 증가함에 따라 미세한 패턴 형성이 요구된다. 더욱이, 디자인 룰이 $0.10\mu\text{m}$ 이하인 패턴 사이즈가 요구되는 반도체 소자의 제조 공정에 있어서, 기존의 KrF 엑시머 레이저(248nm)를 이용하는 노광 기술로는 한계가 있다. 따라서, 새로운 에너지 노광원인 ArF 엑시머 레이저(193nm)를 이용한 리소그래피 기술의 개발이 진행중에 있으며, 가까운 장래에 상업적으로 적용될 예정이다. 또한, 차세대 기술로서 $0.07\mu\text{m}$ 이하의 패턴을 형성하여야 하는 반도체 소자의 제조 공정에 적용하기 위하여 F_2 엑시머 레이저(157nm) 광원을 이용하는 기술이 가속화되고 있는 추세이다.
- <3> 지금까지 F_2 엑시머 레이저용 레지스트 재료로서 주로 플루오르화된 폴리머 및 실록산 폴리머들이 주 연구 대상이었다. 특히, 플루오르화된 폴리머는 157nm 에서 투과도 특성이 대체로 우수

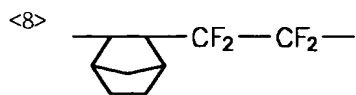
한 것으로 알려져 있어 차세대 레지스트 재료로서 많이 연구되고 있다. 이에 반하여, 지금까지 개발된 종래의 F_2 엑시머 레이저용 레지스트 조성물들은 여전히 투과도가 낮고 건식 식각에 대한 내성이 약할 뿐 만 아니라, 모노머 합성 및 고분자 제조가 어려워 제조 공정에 있어서 여러가지 어려움이 있다. 또한, 지금까지 알려진 재료들은 고분자 특성에 있어서 소수성(hydrophobicity)이 너무 강하여 실용화되기 어려웠다.

- <4> 종래 기술에서 제안된 대표적인 F_2 엑시머 레이저용 레지스트 재료들 중 하나로서 다음과 같은 폴리노르보르넨(polynorbornene) 구조의 코폴리머가 있다. (Francis Houlihan et al., Evaluation of Novel Fluorinated Resist Matrices for 157 nm Lithography, *Proc, SPIE* 5039, pp. 22-33, 2003)



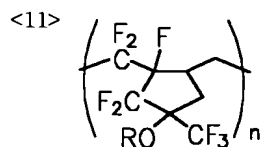
- <6> 상기 구조는 측쇄(side chain)의 헥사플루오로프로필알콜에 의해 157nm에서의 투과도 및 접착 특성을 확보하고 주쇄(main chain)의 환상(環狀) 구조에 의해 건식 식각에 대한 내성을 확보하고자 하였으나, 투과도 및 접착 특성이 실용화되기에 충분하지 않으며, 고분자 합성에 있어서 분자량 조절이 어렵다. 또한, 중합시 금속 촉매를 사용하여야 하므로 불순물 제거가 어렵다는 단점이 있다.

- <7> 다른 종래 기술로서, 다음과 같은 노르보르넨과 테트라플루오로에틸렌과의 공중합체 구조가 제안되었다. (Iqbal Sharif et al., Advances in TFE Based Fluoropolymers for 157nm Lithography: A Progress Report, *Proc, SPIE* 5039, pp. 33-42, 2003)

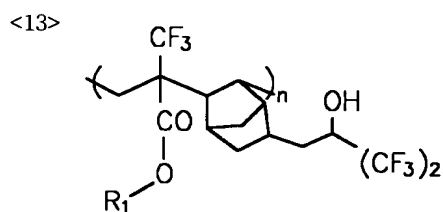


<9> 상기 구조는 주쇄의 플루오르(fluorine)의 기여로 인하여 양호한 투과도는 얻어질 수 있으나, 접착 특성이 불량하다.

<10> 또 다른 종래 기술로서, 다음 구조의 폴리머가 제안되었으나, 이는 건식 식각에 대한 내성이 약하다. (Yasuhide Kawaguchi et al., Dry-Etching Resistance of Fluoropolymers for 157-nm Single-Layer Resists, *Proc, SPIE* 5039, pp. 43-52, 2003)



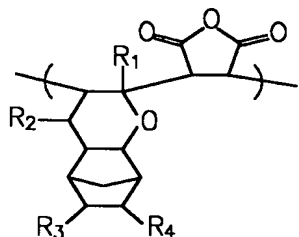
<12> 또 다른 종래 기술로서, 다음 구조와 같은 α -플루오르화 아크릴레이트와 노르보르넨과의 공중합체가 제안되었으나, 필요한 접착 특성을 확보하기 어렵다. (Hiroshi Ito et al., Polymer design for 157 nm chemically amplified resists, *Proc, SPIE* 4345, pp. 273-284, 2001)



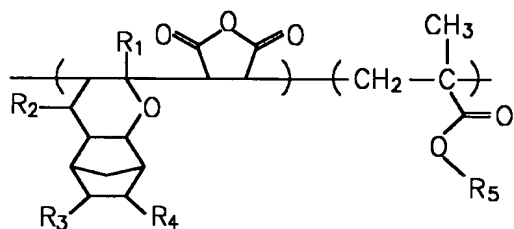
<14> 한편, 대한민국 공개특허공보 제2002-82649호 및 미합중국 특허공개 2002/0160303 A1에는 KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저 및 F₂ 엑시머 레이저를 포함하는 다양한 광원에 적용하기 위하여 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머 유닛을 포함하는 감광성 폴리머가 본 발명자들에 의하여 제안되어 있다. 여기서는, 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머로부터 BF₃를 이용한

양이온 중합에 의하여 다중환 구조의 알케닐 에테르 호모폴리머가 제조되거나, 또는 무수 말레인산을 사용하여 라디칼 중합에 의하여 다음과 같은 폴리머들이 제조된다.

<15>



<16>



<17> 그러나, 상기 구조들에서 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머와의 라디칼 중합에 의하여 교호 공중합체(alternating copolymer)를 구성하는 무수 말레인산은 하부 막질에 대한 우수한 접착력 및 건식 식각에 대한 내성을 제공할 수 있다. 그러나, 다른 한편으로는 상기 구조들은 무수 말레인산으로 인하여 F₂ 엑시머 레이저용 레지스트로 사용하기에 충분한 투과도를 확보하기 어렵다. 따라서, 상기 구조들에서 157nm에서의 높은 투과도를 확보하기 위하여는 반드시 플루오르화된 탄화수소 함유기를 치환 방법에 의하여 함유시켜야 한다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<18> 본 발명의 목적은 투과도를 저하시킬 수 있는 기능기들(functional groups)의 함유를 최소화하면서 하부 막질에 대한 접착력 및 건식 식각에 대한 내성이 우수할 뿐 만 아니라 157nm에서의 높은 투과도를 확보함으로써 F₂ 엑시머 레이저용 레지스트 재료로 사용하기 적합한 감광성 폴리머를 제공하는 것이다.

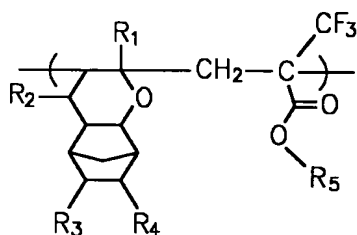
<19> 본 발명의 다른 목적은 하부 막질에 대한 접착력 및 건식 식각에 대한 내성이 우수하고 157nm에서의 높은 투과도를 확보할 수 있으며, 포토리소그래피 공정시 KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, F₂ 엑시머 레이저 등 다양한 광원을 적용할 수 있으며, 고해상도의 우수한 리소그래피 특성을 제공할 수 있는 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<20> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제1 양태에 따르면 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머와 α -플루오르화 아크릴레이트 모노머와의 교호 공중합체 (alternating copolymer)로 이루어지는 감광성 폴리머를 제공한다.

<21> 또한, 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제2 양태에 따른 감광성 폴리머는 다음 구조의 제1 반복 단위를 포함하고 3,000 ~ 100,000의 중량 평균 분자량을 가진다.

<22>



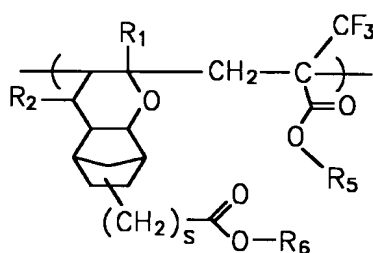
<23> 식중, R₁ 및 R₂는 각각 수소 원자 또는 메틸기이고, R₃ 및 R₄는 각각 수소 원자, 히드록시기(hydroxyl group), 또는 C₁ ~ C₂₀의 탄화수소 함유기(hydrocarbon-contained group)이고, R₅는 수소 원자 또는 C₁ ~ C₂₀의 탄화수소 함유기이다. 바람직하게는, R₃, R₄ 및 R₅ 중 적어도 하나는 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)를 포함한다.

<24> 또한 바람직하게는, R₃ 및 R₄ 중 적어도 하나는 알킬기, 히드록시알킬기, 알킬옥시기, 카르복실기, 카르보닐기, 에스테르기, 플루오르화된 알킬옥시기(fluorinated alkyloxy group), 또는 플루오로알킬기를 포함한다.

<25> 바람직하게는, R_5 는 알킬기, 히드록시 알킬기, 플루오로알킬기, 또는 산에 의해 분해 가능한 기를 포함한다. 특히 바람직하게는, R_5 는 t-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 또는 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{13}$ 의 지환식 탄화수소기를 포함한다. 예를 들면, R_5 는 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜킬 또는 2-에틸-2-펜킬기를 포함할 수 있다.

<26> 상기 제1 반복 단위는 다음 구조를 가질 수 있다.

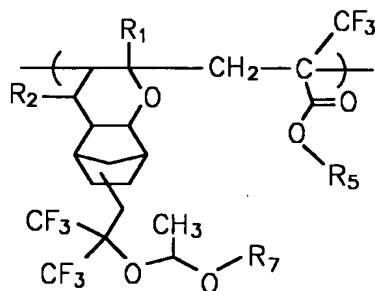
<27>



<28> 식중, R_6 은 산에 의해 분해 가능한 $C_4 \sim C_{13}$ 의 탄화수소기이고, s 는 0 ~ 2의 정수이다. 바람직하게는, R_6 은 t-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 또는 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{13}$ 의 지환식 탄화수소기이다. 특히 바람직하게는, R_6 은 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜킬 또는 2-에틸-2-펜킬기이다.

<29> 또한, 상기 제1 반복 단위는 다음 구조를 가질 수 있다.

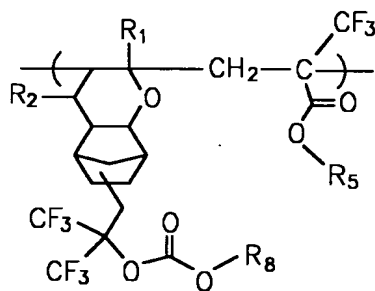
<30>



<31> 식중, R₇은 C₁ ~ C₁₃의 탄화수소기이다. 바람직하게는, R₇은 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 또는 시클로헥실기이다.

<32> 또한, 상기 제1 반복 단위는 다음 구조를 가질 수 있다.

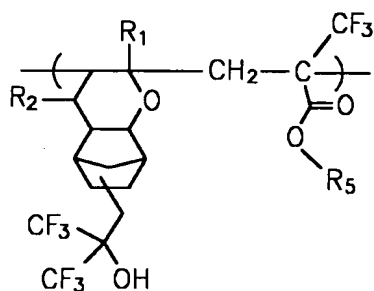
<33>



<34> 식중, R₈은 C₁ ~ C₁₃의 탄화수소기이다. 바람직하게는, R₈은 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실, 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜틸 또는 2-에틸-2-펜틸기이다.

<35> 또한, 상기 제1 반복 단위는 다음 구조를 가질 수 있다.

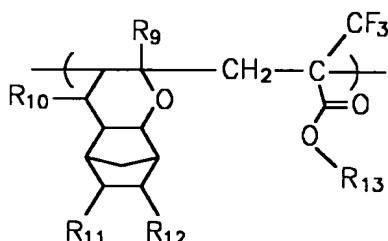
<36>



<37>

본 발명의 제2 양태에 따른 감광성 폴리머는 다음 구조의 제2 반복 단위를 더 포함할 수 있다.

<38>



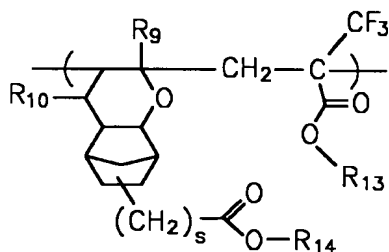
<39>

식중, R₉ 및 R₁₀은 각각 수소 원자 또는 메틸기이고, R₁₁ 및 R₁₂는 각각 수소 원자, 히드록시기, 또는 C₁ ~ C₂₀의 탄화수소 함유기이고, R₁₃은 수소 원자 또는 C₁ ~ C₂₀의 탄화수소 함유기이다. 여기서, R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃ 중 적어도 하나는 산에 의해 분해 가능한 기를 포함할 수 있다. 바람직하게는, R₁₁ 및 R₁₂ 중 적어도 하나는 알킬기, 히드록시알킬기, 알킬옥시기, 카르복실기, 카르보닐기, 에스테르기, 플루오르화된 알킬옥시기, 또는 플루오로알킬기를 포함한다. 또한 바람직하게는, R₁₃은 알킬기, 히드록시 알킬기, 플루오로알킬기, 또는 산에 의해 분해 가능한 기를 포함한다. 특히 바람직하게는, R₁₃은 t-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 또는 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₁₃의 지환식 탄화수소기를 포함한다. 예를 들면, R₁₃은 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프

로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜킬 또는 2-에틸-2-펜킬기를 포함한다.

<40> 상기 제2 반복 단위는 다음 구조를 가질 수 있다.

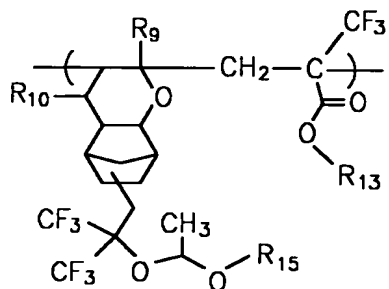
<41>



<42> 식중, R₁₄는 산에 의해 분해 가능한 C₄ ~ C₁₃의 탄화수소기이고, s는 0 ~ 2의 정수이다. 바람직하게는, R₁₄는 t-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 또는 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₁₃의 지환식 탄화수소기이다. 예를 들면, R₁₄는 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실, 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜킬 또는 2-에틸-2-펜킬기이다.

<43> 또한, 상기 제2 반복 단위는 다음 구조를 가질 수 있다.

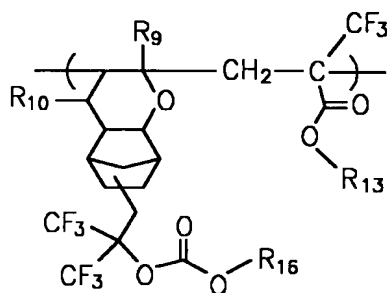
<44>



<45> 식중, R_{15} 는 $C_1 \sim C_{13}$ 의 탄화수소기이다. 바람직하게는, R_{15} 는 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 또는 시클로헥실기이다.

<46> 또한, 상기 제2 반복 단위는 다음 구조를 가질 수 있다.

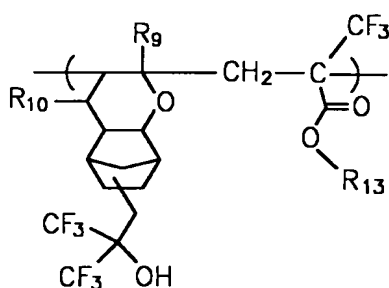
<47>



<48> 식중, R_{16} 는 $C_1 \sim C_{13}$ 의 탄화수소기이다. 바람직하게는, R_{16} 는 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실, 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜킬 또는 2-에틸-2-펜킬기이다.

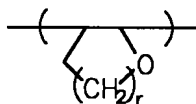
<49> 또한, 상기 제2 반복 단위는 다음 구조를 가질 수 있다.

<50>



<51> 또한, 본 발명의 제2 양태에 따른 감광성 폴리머는 다음 구조의 디히드로푸란(dihydrofuran) 또는 디히드로피란(dihydropyrane) 모노머 유니트를 포함하는 제3 반복 단위를 더 포함할 수 있다.

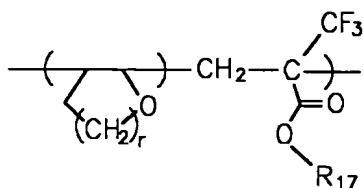
<52>



<53> 식중, r은 1 또는 2이다.

<54> 바람직하게는, 상기 제3 반복 단위는 다음 구조를 가진다.

<55>



<56> 식중, R₁₇은 알킬기, 히드록시 알킬기, 플루오로알킬기, 또는 산에 의해 분해 가능한 기이다. 바람직하게는, R₁₇은 t-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 또는 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₁₃의 치환식 탄화수소기를 포함한다. 예를 들면, R₁₇은 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실, 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜틸 또는 2-에틸-2-펜틸기를 포함한다.

<57> 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 상기 제1 반복 단위(k)와, 무수 말레인산 모노머 유니트, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머 유니트, 노르보르넨 모노머 유니트, 및 디히드

로푸란 또는 디히드로 피란 모노머 유닛으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 제2 반복 단위(1)를 포함할 수 있으며, 여기서 $k/(k+1) = 0.01 \sim 0.8$ 이다.

<58> 또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 상기 제1 반복 단위(k)와, 상기 제2 반복 단위(1)와, 무수 말레인산 모노머 유닛, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머 유닛, 노르보르넨 모노머 유닛, 및 디히드로푸란 또는 디히드로 피란 모노머 유닛으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 제3 반복 단위(m)를 포함할 수 있으며, 여기서 $k/(k+1+m) = 0.01 \sim 0.8$ 이고, $1/(k+1+m) = 0.01 \sim 0.8$ 이다.

<59> 또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 상기 제1 반복 단위(k)와, 상기 제2 반복 단위(1)와, 상기 제3 반복 단위(m)와, 무수 말레인산 모노머 유닛, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머 유닛, 노르보르넨 모노머 유닛, 및 디히드로푸란 또는 디히드로 피란 모노머 유닛으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 제4 반복 단위(n)를 포함할 수 있으며, 여기서 $k/(k+1+m+n) = 0.01 \sim 0.8$ 이고, $1/(k+1+m+n) = 0.01 \sim 0.8$ 이고, $m/(k+1+m+n) = 0.01 \sim 0.8$ 이다.

<60> 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제1 양태에 따른 레지스트 조성물은 (a) 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머와 α -플루오르화 아크릴레이트 모노머와의 교호 공중합체 (alternating copolymer)를 포함하는 감광성 폴리머와, (b) PAG (photoacid generator)를 포함한다.

<61> 또한, 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제2 양태에 따른 레지스트 조성물은 (a) 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머와 α -플루오르화 아크릴레이트 모노머와의 제1 교호 공중합체와, 디히드로푸란 또는 디히드로피란 모노머와 α -플루오르화 아크릴레이트 모노

머와의 제2 교호 공중합체를 포함하는 감광성 폴리머와, (b) PAG를 포함한다. 상기 감광성 폴리머의 중량 평균 분자량은 3,000 ~ 100,000이다.

<62> 또한, 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제3 양태에 따른 감광성 폴리머는 상기 정의된 바와 같은 다양한 구조로 이루어지는 감광성 폴리머와, PAG를 포함한다. 상기 PAG는 상기 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 1 ~ 30 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

<63> 바람직하게는, 상기 PAG는 트리아릴술포늄염 (triarylsulfonium salts), 디아릴이오도늄염 (diaryliodonium salts), 술포네이트 (sulfonates) 또는 그 혼합물로 이루어진다. 예를 들면, 상기 PAG는 트리페닐술포늄 트리플레이트 (triphenylsulfonium triflate), 트리페닐술포늄 안티모네이트 (triphenylsulfonium antimonate), 디페닐이오도늄 트리플레이트 (diphenyliodonium triflate), 디페닐이오도늄 안티모네이트 (diphenyliodonium antimonate), 메톡시디페닐이오도늄 트리플레이트 (methoxydiphenyliodonium triflate), 디-t-부틸디페닐이오도늄 트리플레이트 (di-t-butylidiphenyliodonium triflate), 2,6-디니트로벤질 술포네이트 (2,6-dinitrobenzyl sulfonates), 피로갈롤 트리스(알킬술포네이트) (pyrogallol tris(alkylsulfonates)), N-히드록시숙신이미드 트리플레이트 (N-hydroxysuccinimide triflate), 노르보르넨-디카르복스이미드-트리플레이트 (norbornene-dicarboximide-triflate), 트리페닐술포늄 노나플레이트 (triphenylsulfonium nonaflate), 디페닐이오도늄 노나플레이트 (diphenyliodonium nonaflate), 메톡시디페닐이오도늄 노나플레이트 (methoxydiphenyliodonium nonaflate), 디-t-부틸디페닐이오도늄 노나플레이트 (di-t-butylidiphenyliodonium nonaflate), N-히드록시숙신이미드 노나플레이트 (N-hydroxysuccinimide nonaflate), 노르보르넨-디카르복스이미드-노나플레이트 (norbornene-dicarboximide-nonaflate), 트리페닐술포늄 퍼플루오로부탄술포네이트 (triphenylsulfonium perfluorobutanesulfonate), 트리페닐술포늄 퍼플루오로옥

탄술포네이트 (PFOS) (triphenylsulfonium perfluorooctanesulfonate), 디페닐이오도늄 PFOS (diphenyliodonium PFOS), 메톡시디페닐이오도늄 PFOS (methoxydiphenyliodonium PFOS), 디-t-부틸디페닐이오도늄 트리플레이트 (di-t-butylidiphenyliodonium triflate), N-히드록시숙신이미드 PFOS (N-hydroxysuccinimide PFOS), 노르보르넨-디카르복스이미드 PFOS (norbornene-dicarboximide PFOS), 또는 이들의 혼합물로 이루어진다.

<64> 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 유기 염기를 더 포함할 수 있다. 상기 유기 염기는 상기 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 0.01 ~ 2.0 중량%의 양으로 포함될 수 있다. 바람직하게는, 상기 유기 염기는 3차 아민(tertiary amine)으로 이루어지는 화합물을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이루어진다. 예를 들면, 상기 유기 염기는 트리에틸아민 (triethylamine), 트리이소부틸아민 (triisobutylamine), 트리이소옥틸아민 (triioctylamine), 트리이소데실아민 (triisodecylamine), 디에탄올아민 (diethanolamine), 트리에탄올아민 (triethanolamine), N-알킬 치환된 피롤리디논 (N-alkyl substituted pyrrolidinone), N-알킬 치환된 카프로락탐 (N-alkyl substituted caprolactam), N-알킬 치환된 발레로락탐 (N-alkyl substituted valerolactam) 또는 그 혼합물이다.

<65> 또한, 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 30 ~ 200 ppm의 계면활성제를 더 포함할 수 있다.

<66> 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머와 α -플루오르화 아크릴레이트 모노머와의 교호 공중합체를 기본 구조로 하고 있다. α -플루오르화 아크릴레이트 모노머 유닛의 α 위치에서 제공되는 플루오르의 기여로 인하여 157nm에서 높은 투과도를 확보할 수 있다. 하부 막질에 대하여 우수한 접착력 및 습윤성(wettability)을 확보할 수 있으며, 건식 식각에 대한 충분한 내성을 확보할 수 있다. 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 그 합성법이 매우 간단하다. 다양한 노르보르넨 유도체의 대부분을 활용하여 다양한 다중환 구조의 모노머

를 합성할 수 있으므로 요구되는 조건에 따라 다양한 구조의 공중합체를 용이하게 생산할 수 있다. 또한, KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm) 및 F₂ 엑시머 레이저(157nm) 광원을 포함하는 다양한 광원에 적용될 수 있다. 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 고해상도의 우수한 리소그래피 특성을 제공할 수 있다.

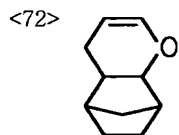
<67> 다음에, 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세히 설명한다.

<68> 본 발명에서는 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머와 α -플루오르화 아크릴레이트 모노머와의 교호 공중합체를 포함하는 감광성 폴리머 및 이로부터 얻어지는 레지스트 조성물을 제공한다.

<69> 본 발명자들은 α -플루오르화 아크릴레이트가 무수 말레인산과 유사하게 환상의 알케닐 에테르와 라디칼 중합에 의하여 교호 공중합체를 형성하는 것을 발견하였다. 즉, α -플루오르화 아크릴레이트는 α 위치의 CF₃기가 전자를 당겨주는 역할을 하므로 전자 결핍 (electron poor) 상태로 되어 무수 말레인산과 유사하게 전자 리치(rich) 상태인 환상의 비닐 에테르와 교호 중합이 가능하게 된다.

<70> 실제로, 본 발명자들은 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머와 α -플루오르화 아크릴레이트 모노머와의 교호 공중합체 형성 가능성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다.

<71> 먼저, 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머와 α -플루오르화 아크릴레이트 모노머를 개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile)을 이용하여 70°C에서 중합하였다. 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머로는 다음 구조를 가지는 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데크-4-엔 (모노머 A)을 사용하고, 그 카운터 모노머로서 α -트리플루오로메틸 메타크릴레이트 (모노머 B)를 사용하여 본 발명에 따른 교호 공중합체를 제조하였다.



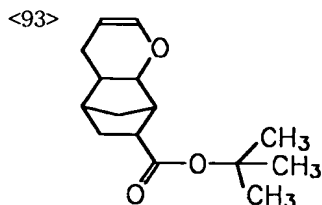
- <73> 비교예로서, 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머로서 상기 구조를 가지는 3-옥사-트리시클로 [6.2.1.0^{2,7}]운데크-4-엔 (모노머 C)을 사용하고, 그 카운터 모노머로서 메틸 메타크릴레이트 (모노머 D)를 사용하여 동일한 방법으로 중합하였다.
- <74> 비교예의 경우에 있어서는 FT-IR 및 FT-NMR을 이용한 분석 결과 폴리머 내의 모노머 조성비가 모노머 C : 모노머 D = 0:100인 것이 확인되었다. 또한, 모노머 C와 모노머 D와의 중합 수율은 40%로 매우 낮았으며, 비교예에서 얻어진 폴리머는 메틸 메타크릴레이트의 호모폴리머인 것으로 확인되었다.
- <75> 반면, 본 발명에서와 같이 카운터 모노머로서 α -트리플루오로메틸 메타크릴레이트 (모노머 B)를 사용한 경우에는 FT-IR 및 FT-NMR을 이용하여 분석한 결과 얻어진 공중합체 내에서 모노머 조성비가 모노머 A : 모노머 B = 50:50인 것이 확인되었다. 또한, 모노머 A와 모노머 B와의 중합이 잘 진행되어 중합 수율은 95%로 비교적 높았다. 이와 같은 결과부터, 3-옥사-트리시클로 [6.2.1.0^{2,7}]운데크-4-엔과 α -트리플루오로메틸 메타크릴레이트는 1:1 교호 공중합체 형성이 가능함을 알 수 있다.
- <76> 상기 실험 외에 다양한 종류의 다중환 알케닐 에테르 모노머들과 카운터 모노머들을 사용하여 상기 실험에서와 동일한 방법으로 교호 공중합체 형성 가능성을 평가하였다. 그 결과, 다음과 같은 결과가 얻어졌다.
- <77> (1) 3,4-디히드로-2H-피란 (A)과 메틸메타크릴레이트 (B)의 중합: 중합 수율 43%, 폴리머 내의 모노머 유니트 조성비 (A:B) = 0:100

- <78> (2) 3,4-디히드로-2H-피란 (A)과 메틸아크릴레이트 (B)의 중합: 중합 수율 38%, 폴리머 내의 모노머 유닛 조성비 (A:B) = 0:100
- <79> (3) 2,3-디히드로푸란 (A)과 메틸메타크릴레이트 (B)의 중합: 중합 수율 37%, 폴리머 내의 모노머 유닛 조성비 (A:B) = 0:100
- <80> (4) 2,3-디히드로푸란 (A)과 메틸아크릴레이트 (B)의 중합: 중합 수율 39%, 폴리머 내의 모노머 유닛 조성비 (A:B) = 0:100
- <81> (5) 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데크-4-엔 (A)과 메틸아크릴레이트 (B)의 중합: 중합 수율 35%, 폴리머 내의 모노머 유닛 조성비 (A:B) = 0:100
- <82> (6) 3,4-디히드로-2H-피란 (A)과 α -트리플루오로메틸 메타크릴레이트 (B)의 중합: 중합 수율 88%, 폴리머 내의 모노머 유닛 조성비 (A:B) = 50:50
- <83> (7) 2,3-디히드로푸란 (A)과 α -트리플루오로메틸 메타크릴레이트 (B)의 중합: 중합 수율 97%, 폴리머 내의 모노머 유닛 조성비 (A:B) = 50:50
- <84> (8) 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데크-4-엔 (A)과 α -트리플루오로메틸 아크릴산 (B)의 중합: 중합 수율 81%, 폴리머 내의 모노머 유닛 조성비 (A:B) = 50:50
- <85> (9) 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데크-4-엔 (A)과 α -트리플루오로메틸 t-부틸아크릴레이트 (B)의 중합: 중합 수율 85%, 폴리머 내의 모노머 유닛 조성비 (A:B) = 50:50
- <86> (10) 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데크-4-엔-10-카르복실레이트 (A)와 α -트리플루오로메틸 메타크릴레이트 (B)의 중합: 중합 수율 91%, 폴리머 내의 모노머 유닛 조성비 (A:B) = 50:50

- <87> (11) 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-일 포르메이트 (A)와 α -트리플루오로메틸 메타크릴레이트 (B)의 중합: 중합 수율 93%, 폴리머 내의 모노머 유닛 조성비 (A:B) = 50:50
- <88> (12) 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-9,10-일 디포르메이트 (A)와 α -트리플루오로메틸 메타크릴레이트 (B)의 중합: 중합 수율 87%, 폴리머 내의 모노머 유닛 조성비 (A:B) = 50:50
- <89> 본 발명에 따른 감광성 폴리머로부터 얻어진 레지스트 조성물은 상기한 공중합체의 α -플루오르화 아크릴레이트 모노머 유닛의 α 위치에서 제공되는 플루오르의 기여로 인하여 157nm에서 높은 투과도를 확보할 수 있다. 또한, 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머 유닛의 극성으로 인하여 우수한 접착 특성 및 습윤성(wettability)을 확보할 수 있으며, 환상의 비닐 에테르 구조 아래에 형성되어 있는 노르보르넨 구조로 인하여 건식 식각에 대한 충분한 내성을 확보할 수 있다.
- <90> 다음에, 본 발명에 따른 감광성 폴리머 및 레지스트 조성물을 형성한 구체적인 예들을 설명한다.

<91> 합성예

<92> 모노머의 합성



<94> t-부틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트 233g (1.2mol), 아크롤레인 22.4g (0.4mol) 및 히드로퀴논 0.5g을 오토클레이브(autoclave)에 넣고 밀봉한 후, 20 atm 하에서 170℃의 온도를 유지시키며 15시간 동안 반응시켰다. 그 후, 얻어진 반응 용액을 감압하에서 분리하였다. 여기서, 먼저 미반응된 t-부틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트 180g을 먼저 회수하였으며, 그 후, 생성물인 3-옥사-트리시클로 [6.2.1.0^{2,7}] 운텍-4-엔-10-카르복실레이트를 회수하였다. (수율 45%, 아크롤레인 기준)

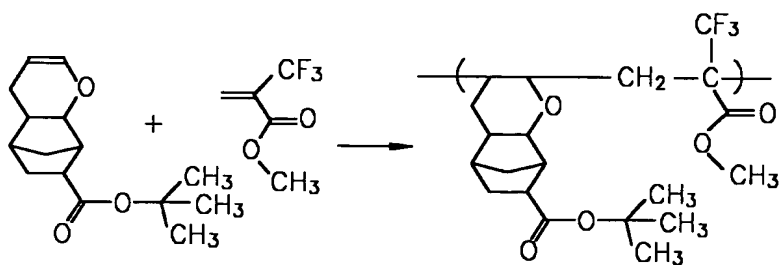
<95> 본 발명에서 사용된 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머들은 각각 상기 설명한 방법과 같은 방법으로 제조될 수 있으며, 그 구체적인 합성 방법에 관하여는 본 발명자들에 의하여 발명되어 본 출원인에게 양도된 대한민국 공개특허공보 제2002-82649호 및 미합중국 특허공개 2002/0160303 A1를 참조한다.

<96> 실시예 1

<97> 코폴리머의 합성

<98> 실시예 1-1

<99>



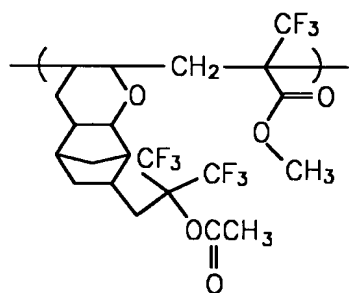
<100> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 얻어진 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운텍-4-엔-10-카르복실레이트 25.0g 및 2-트리플루오로메틸 아크릴레이트 15g을 미리 정제된 THF (tetrahydrofuran) 100g에 넣고 녹인 후, N₂ 가스를 사용하여 디가싱(degassing)하고, 이어서

퍼징(purging) 하였다. 얻어진 결과물에 2,2'-AIBN(azobisisobutyronitrile)을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 얻어진 용액을 70℃에서 12시간 동안 가열한 후, 헥산에 침전시켜 파우더(powder) 상태의 고분자를 얻었다. 이것을 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 결과물을 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 75%)

<101> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 9,800이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.9이었다.

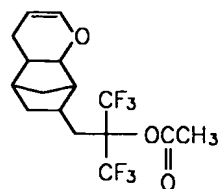
<102> 실시예 1-2

<103>



<104> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 얻어진 다음 구조를 가지는 환상의 알케닐 에테르 37.2g과 2-트리플루오로메틸 아크릴레이트 15g을 THF 150mL에 넣어서 녹이고, N₂ 가스로 디가싱한 후 퍼징하였다.

<105>



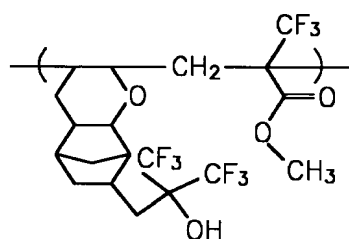
<106> 얻어진 결과물에 2,2 - AIBN을 총 모노머를 기준으로 1 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후, 헥산에 침전시켜 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하

에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 73%)

<107> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 13,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.1이었다.

<108> 실시예 1-3

<109>

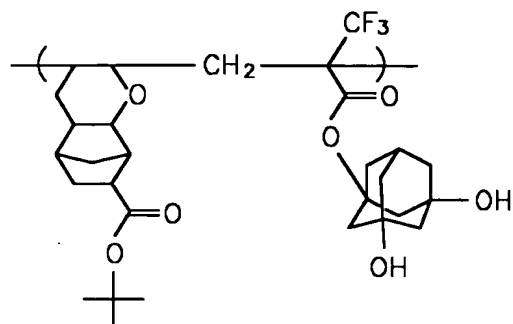


<110> 실시예 1-2에서 얻어진 폴리머를 THF/메탄올 = 1/1 용액 100ml에 넣은 후 28% 암모니아수 5.0g을 첨가하여 5시간 동안 환류시켰다. 온도를 상온으로 낮춘 후, 10% HCl 용액을 적하하여 pH를 중성으로 맞춘 다음, 과량의 물(약 10 배)에 침전시켰다. 침전물을 다시 THF에 녹였다. 이를 메탄올 용액에 재침전시키고, 여과한 후 50℃의 온도로 유지되는 진공 오븐 내에서 24시간 동안 말려서 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 88%)

<111> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 12,700이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.0이었다.

<112> 실시예 1-4

<113>

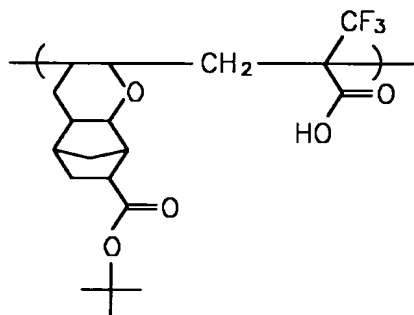


<114> 상기 합성예에와 같은 방법으로 제조된 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-일 카르복실레이트 12.5g과, α-트리플루오로메틸-3,5-디히드록시-아다만탄-1-일 아세테이트 15.3g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소 가스로 디가싱하고 퍼징하였다. 얻어진 결과물에 2,2 - AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 95%)

<115> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 9,100이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.3이었다.

<116> 실시예 1-5

<117>



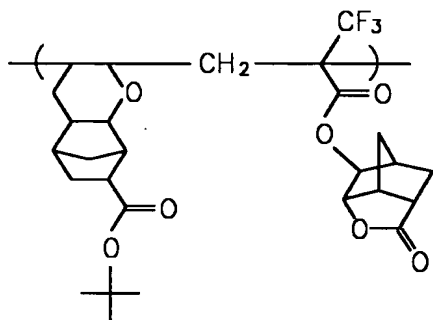
<118> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-일 카르복실레이트 12.5g과, 2-트리플루오로메틸 아크릴산 7g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인

후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 얻어진 결과물에 2,2 - AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 고분자를 얻었다. 이것을 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 92%)

<119> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 15,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.4이었다.

<120> 실시예 1-6

<121>

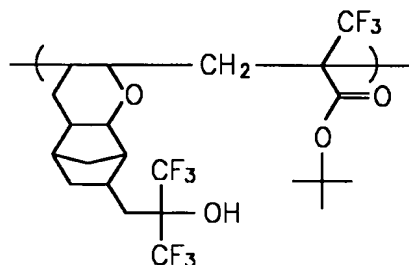


<122> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-일 카르복실레이트 12.5g과, α-트리플루오로메틸-5-옥소-4-옥사-트리시클로[4.2.1.0^{3,7}]논-2-일 아크릴레이트 13.8g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후 질소 가스로 디가싱하고 퍼징하였다. 얻어진 결과물에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 91%)

<123> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 9,300이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.3이었다.

<124> 실시예 1-7

<125>

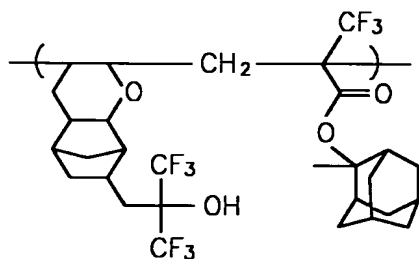


<126> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(3-옥사-트리시클로 [6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-일메틸)-프로판-2-올 16.5g과, 2-트리플루오로메틸 t-부틸아트릴레이트 9.8g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 얻어진 결과물에 2,2 - AIBN을 총 모노머를 기준으로 1 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 진공 감압 상태에서 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 96%)

<127> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 21,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.1이었다.

<128> 실시예 1-8

<129>

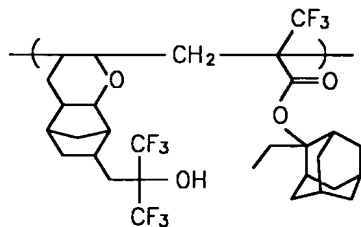


<130> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(3-옥사-트리시클로 [6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-일메틸)-프로판-2-올 16.5g과, α -트리플루오로메틸-2-메틸-아다만 탄-2-일 아크릴레이트 14.4g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징 하였다. 얻어진 결과물에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 1 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 93%)

<131> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 15,800이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.2이었다.

<132> 실시예 1-9

<133>



<134> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(3-옥사-트리시클로 [6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-일메틸)-프로판-2-올 16.5g과, α -트리플루오로메틸-2-에틸-아다만 탄-2-일 아크릴레이트 15.1g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징 하였다. 얻어진 결과물에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃

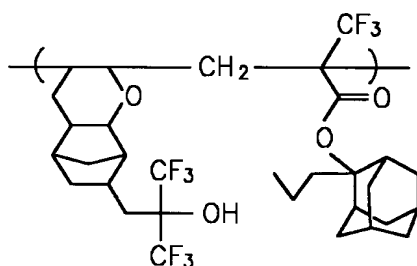
의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다.

(수율: 91%)

<135> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(M_w)은 13,900이었고, 다분산도(M_w/M_n)는 1.8이었다.

<136> 실시예 1-10

<137>

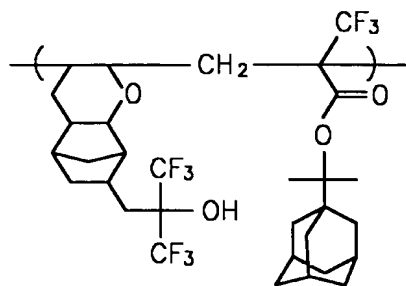


<138> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(3-옥사-트리시클로 [6.2.1.0^{2,7}]온텍-4-엔-10-일메틸)-프로판-2-올 16.5g과, α -트리플루오로메틸-2-프로필-아다만탄-2-일 아크릴레이트 15.8g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 진공 감압 상태에서 24시간 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 93%)

<139> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(M_w)은 17,200이었고, 다분산도(M_w/M_n)는 2.1이었다.

<140> 실시예 1-11

<141>

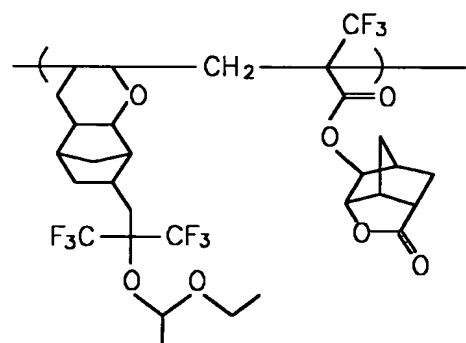


<142> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(3-옥사-트리시클로 [6.2.1.0^{2,7}]온텍-4-엔-10-일메틸)-프로판-2-올 16.5g과, α-트리플루오로메틸-1-아다만탄-1-일-1-메틸-에틸 아크릴레이트 15.8g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 93%)

<143> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 15,500이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.9이었다.

<144> 실시예 1-12

<145>

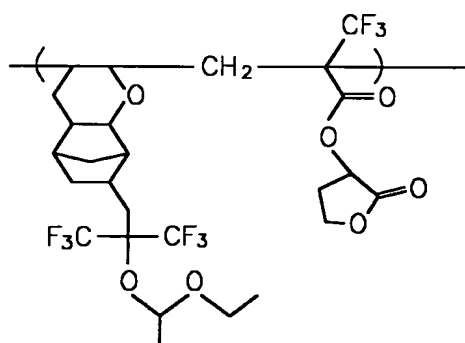


<146> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 10-[2-(1-에톡시-에톡시)-3,3,3-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필]-3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔 20.1g과, α -트리플루오로메틸-5-옥소-4-옥사-트리시클로[4.2.1.0^{3,7}]논-2-일 아크릴레이트 13.8g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 24시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 89%)

<147> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 17,700이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.2이었다.

<148> 실시예 1-13

<149>



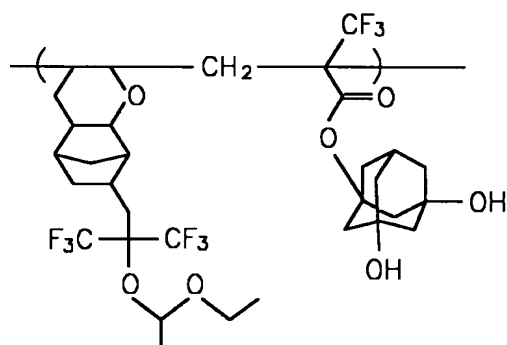
<150> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 10-[2-(1-에톡시-에톡시)-3,3,3-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필]-3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔 20.1g과 α -트리플루오로메틸-2-옥소-테트라히드로-푸란-3-일 에스테르 11.2g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2 - AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리

머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 88%)

<151> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(M_w)은 19,100이었고, 다분산도(M_w/M_n)는 1.9이었다.

<152> 실시예 1-14

<153>



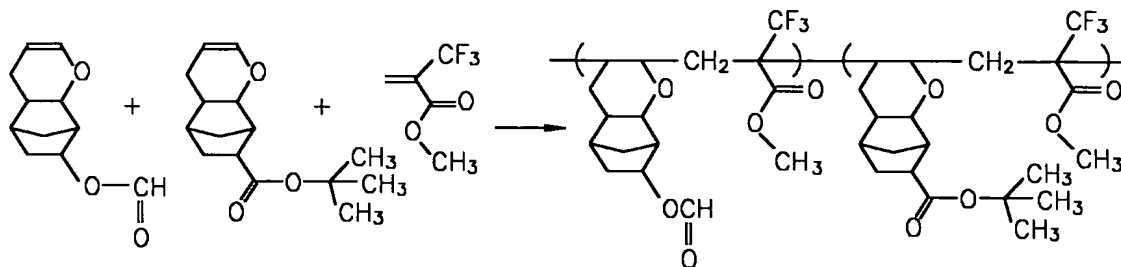
<154> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 10-[2-(1-에톡시-에톡시)-3,3,3-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필]-3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔 20.1g과,

α -트리플루오로메틸-3,5-디히드록시-아다만탄-1-일 아크릴레이트 15.3g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 84%)

<155> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(M_w)은 22,700이었고, 다분산도(M_w/M_n)는 2.0이었다.

<156> 실시예 2<157> 테트라폴리머의 제조 I<158> 실시예 2-1

<159>

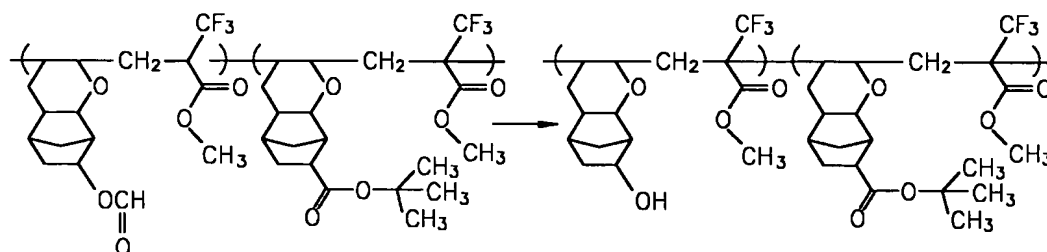


<160> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 얻어진 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-카르복실레이트 12.5g과, 역시 같은 방법으로 합성된 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-일 포르메이트 9.7g과, 2-트리플루오로메틸 아크릴레이트 15.4g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, N₂ 가스를 사용하여 디가싱하고 퍼징하였다. 얻어진 결과물에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 얻어진 결과물을 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후, 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 70%)

<161> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 11,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.1이었다.

<162> 실시예 2-2

<163>

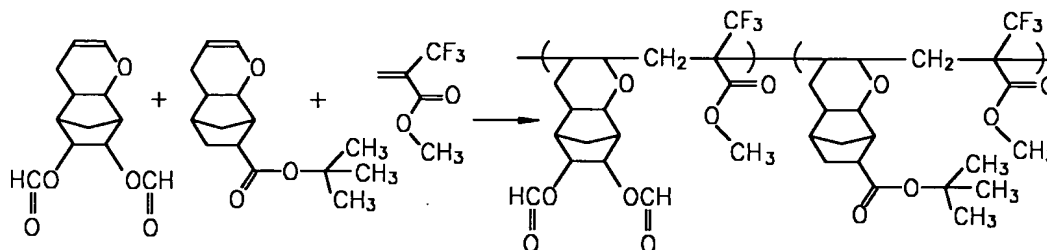


<164> 실시예 2-1에서 얻어진 폴리머 15.0g을 THF/메탄올 = 1/1인 용액 100ml에 넣은 후, 28% 암모니아수 5.0g을 첨가하고 5시간 동안 환류시켰다. 얻어진 반응물의 온도를 상온으로 낮추고 10% HCl 용액을 적하하여 pH 농도를 중성으로 맞춘 후, 과량의 물(×10배)에서 침전시켰다. 얻어진 침전물을 다시 THF에 녹이고, 메탄올 용액에 재침전시켰다. 얻어진 침전물을 여과시킨 후, 50℃로 유지되는 진공 오븐 내에서 24시간 동안 건조시켜 원하는 생성물을 얻었다. (수율 85%)

<165> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 10,500이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.95이었다

<166> 실시예 2-3

<167>



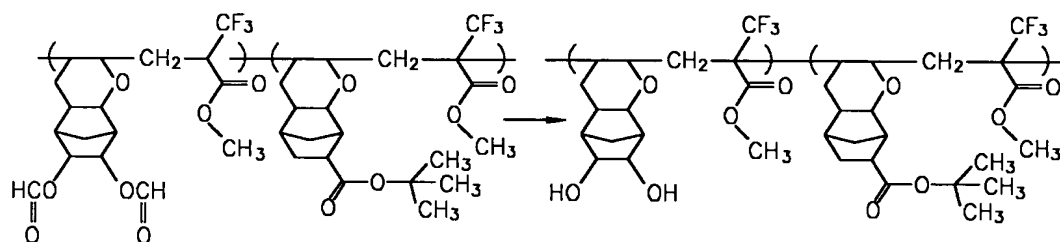
<168> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 얻어진 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-9,10-일 디포르메이트 11.9g과, 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-카르복실레이트 12.5g과, 2-트리플루오로메틸 아크릴레이트 15.4g을 미리 정제된 에틸 아세테이트 100g에 넣고 녹인 후, N₂ 가스로 디가싱하고 퍼징하였다. 얻어진 결과물에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 3 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파

우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 67%)

<169> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(M_w)은 10,000이었고, 다분산도(M_w/M_n)는 1.8이었다.

<170> 실시예 2-4

<171>

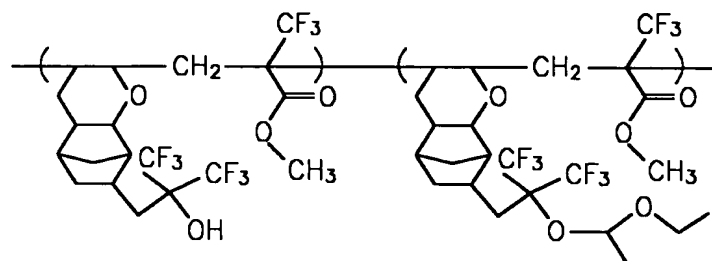


<172> 실시예 2-3에서 얻어진 폴리머 15.0g을 THF/메탄올 = 1/1인 용액 100ml에 넣은 후, 28% 암모니아수 5.0g을 첨가하고 5시간 동안 환류시켰다. 얻어진 반응물의 온도를 상온으로 낮추고 10% HCl 용액을 적하하여 pH 농도를 중성으로 맞춘 후, 과량의 물($\times 10$ 배)에서 침전시켰다. 얻어진 침전물을 다시 THF에 녹이고, 메탄올 용액에서 재침전시켰다. 얻어진 침전물을 여과시킨 후, 50℃로 유지되는 진공 오븐 내에서 24시간 동안 건조시켜서 원하는 생성물을 얻었다. (수율 92%)

<173> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(M_w)은 9,900이었고, 다분산도(M_w/M_n)는 1.79이었다.

<174> 실시예 2-5

<175>

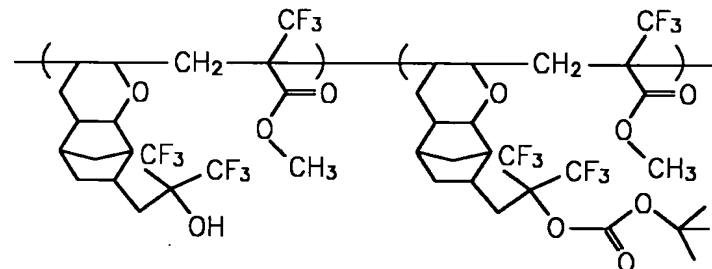


<176> 실시예 1-3에서 얻어진 폴리머 10g을 디클로로메탄 용액에 녹인 후 에틸 비닐 에테르 5.0g 및 톨루엔술폰산(toluenesulfonic acid) 0.5g을 넣고 상온에서 약 3시간 동안 반응시켰다. 그 후, 얻어진 반응물을 과량의 물에 반응시켰다. 생성된 침전물을 다시 THF에 녹인 후, 메탄올 용액에 재침전시켰다. 그 후, 여과를 거치고 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.

<177> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 14,100이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.2이었다.

<178> 실시예 2-6

<179>

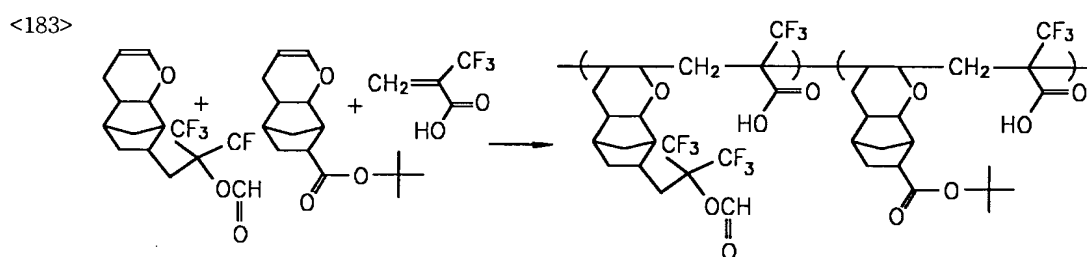


<180> 수소화나트륨(sodium hydride) 0.61g (60% dispersed in mineral oil)을 60ml THF 용액에 넣은 후 0℃까지 온도를 낮추었다. 실시예 1-3에서 얻어진 폴리머 10g을 50ml THF 용액에 녹여 천천히 적하시킨 후, 디-t-부틸 디카보네이트 2.8g이 들어있는 20ml THF 용액을 첨가하였다. 얻어진 용액을 상온에서 하루 동안 반응시킨 후 얼음 조각을 넣어 미반응된 수소화나트륨을 급냉(quenching)시켰다. 반응물을 감압하여 전체용액이 약 50ml로 되도록 용매를 휘발시킨 후,

과량의 물에 침전시켰다. 얻어진 침전물을 다시 THF에 녹인 후, 물에 재침전시키고, 여과를 거친 후, 50℃의 온도로 유지되는 진공 오븐에서 24시간 동안 말렸다.

<181> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 14,300이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.2이었다.

<182> 실시예 2-7



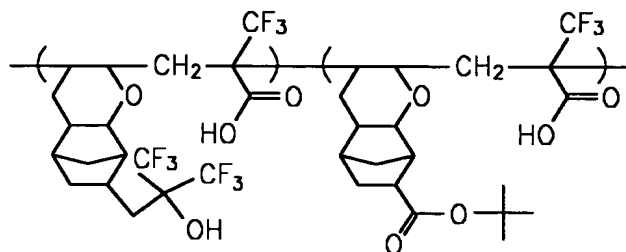
<184> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 얻어진

3-(3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)-2-프로필 아세테이트 18g, 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-카르복실레이트 13g, 그리고 2-트리플루오로메틸 아크릴산 14g을 THF 200mL에 혼합하여 녹이고, N₂ 가스로 디가성한 후 퍼징하였다. 얻어진 결과물에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 1 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 이것을 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 진공 감압 상태에서 24시간 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 73%)

<185> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 12,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.1이었다.

<186> 실시예 2-8

<187>

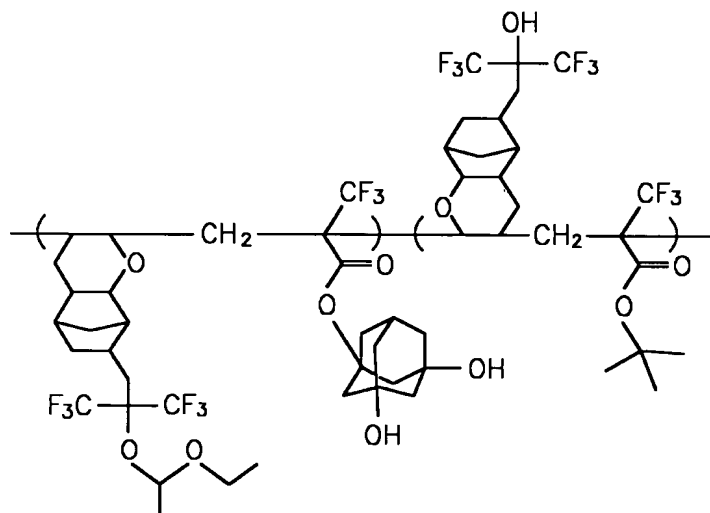


<188> 실시예 2-7에서 얻어진 폴리머를 실시예 1-3에서와 동일한 방법으로 가수분해시킨 후 정제하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 85%)

<189> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 11,700이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.97이었다

<190> 실시예 2-9

<191>



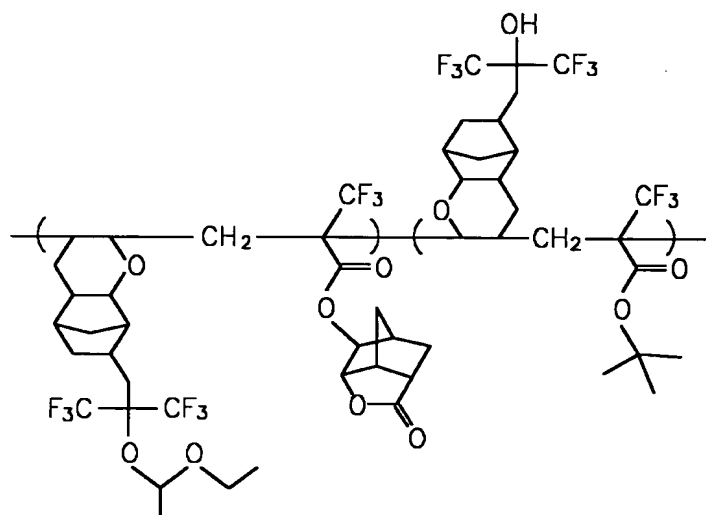
<192> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 10-[2-(1-에톡시-에톡시)-3,3,3-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필]-3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔 20.1g과, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-9-일메틸)-프로판-2-올 16.5g과, α-트리플루오로메틸-3,5-디히드록시-아다만탄-1-일 아크릴레이트 15.3g과, 2-트리플루오로메틸 t-부틸아크릴레이트 9.8g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다.

여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 78%)

<193> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 15,500이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.9이었다.

<194> 실시예 2-10

<195>



<196> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 10-[2-(1-에톡시-에톡시)-3,3,3-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필]-3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔 20.1g과, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-9-일메틸)-프로판-2-올 16.5g과, α-트리플루오로메틸-5-옥소-4-옥사-트리시클로[4.2.1.0^{3,7}]논-2-일 아크릴레이트 13.8g과, 2-트리플루오로메틸 t-부틸아크릴레이트 9.8g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다.

70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 81%)

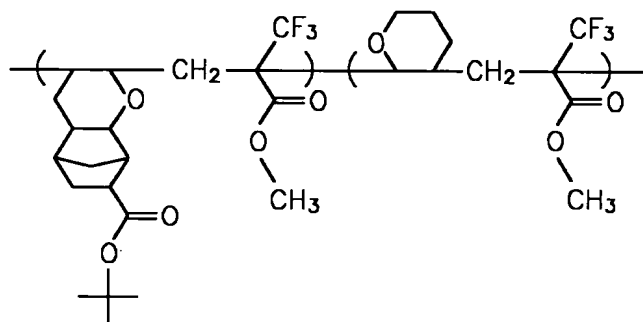
<197> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 19,100이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.9이었다.

<198> 실시예 3

<199> 테트라폴리머의 제조 II

<200> 실시예 3-1

<201>



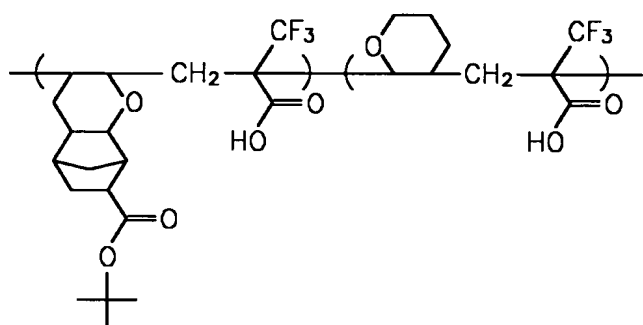
<202> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데크-4-엔-10-일 카르복실레이트 12.5g과, 3,4-디히드로-2H-피란 4.2g과, 2-트리플루오로메틸 아크릴레이트 15.4g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥

산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 85%)

<203> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 11,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.1이었다.

<204> 실시예 3-2

<205>

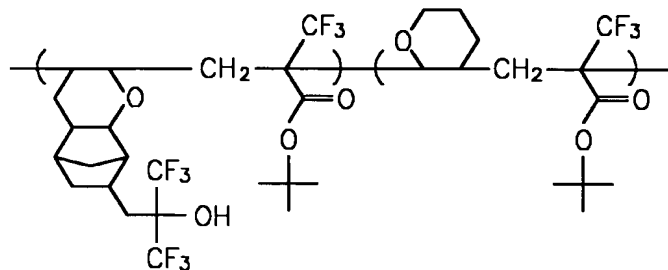


<206> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-일 카르복실레이트 12.5g과, 3,4-디히드로-2H-피란 4.2g과, 2-트리플루오로메틸 아크릴산 14g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 얻어진 결과물을 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 87%)

<207> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 14,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.3이었다.

<208> 실시예 3-3

<209>

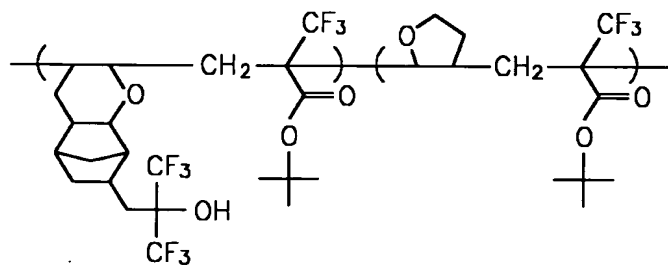


<210> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(3-옥사-트리시클로 [6.2.1.0^{2,7}]운텍-4-엔-10-일메틸)-프로판-2-올 16.5g과, 3,4-디히드로-2H-피란 4.2g과, 2-트리플루오로메틸 t-부틸아크릴레이트 19.6g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가성하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 1 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 95%)

<211> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 19,700이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.2이었다.

<212> 실시예 3-4

<213>

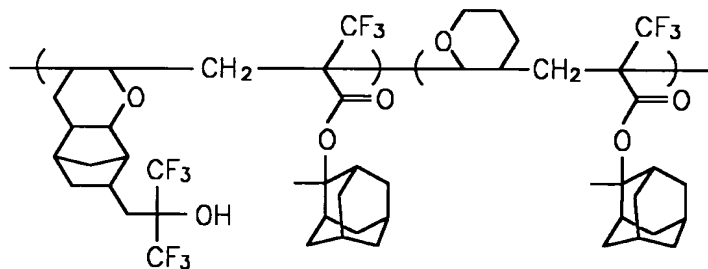


<214> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(3-옥사-트리시클로 [6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-일메틸)-프로판-2-올 16.5g과, 2,3-디히드로푸란 3.5g과, 2-트리플루오로메틸 t-부틸아크릴레이트 19.6g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 1 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 97%)

<215> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 21,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.3이었다.

<216> 실시예 3-5

<217>



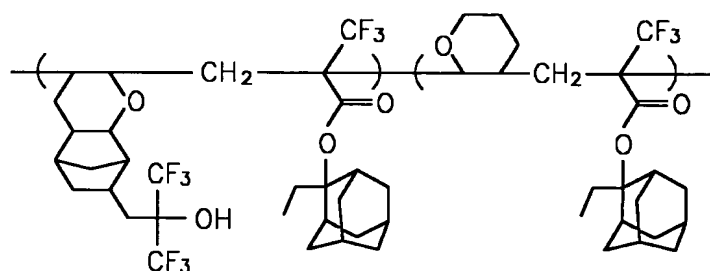
<218> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(3-옥사-트리시클로 [6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-일메틸)-프로판-2-올 16.5g과, 3,4-디히드로-2H-피란 4.2g과, α-트리플루오로메틸-2-메틸-아다만탄-2-일 아크릴레이트 28.8g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 1 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태

의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 91%)

<219> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(M_w)은 17,100이었고, 다분산도(M_w/M_n)는 2.2이었다.

<220> 실시예 3-6

<221>

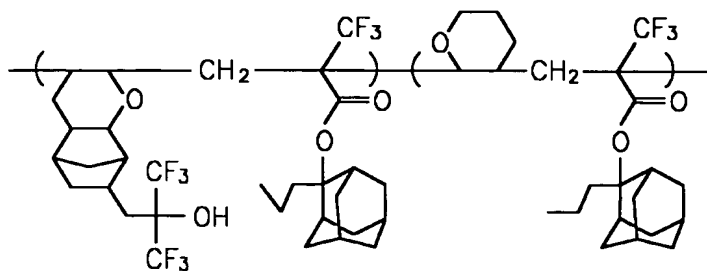


<222> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-일메틸)-프로판-2-올 16.5g과, 3,4-디히드로-2H-피란 4.2g과, α -트리플루오로메틸-2-에틸-아다만탄-2-일 아크릴레이트 30.2g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 87%)

<223> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(M_w)은 9,500이었고, 다분산도(M_w/M_n)는 1.8이었다.

<224> 실시예 3-7

<225>

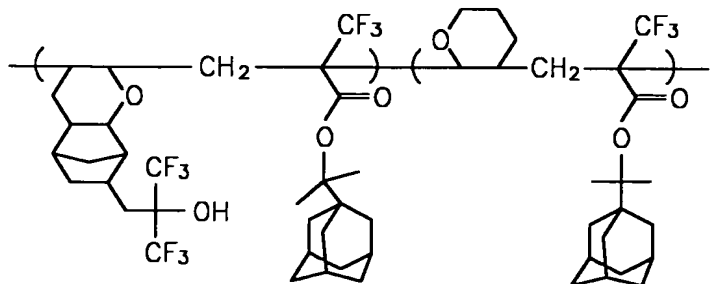


<226> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(3-옥사-트리시클로 [6.2.1.0^{2,7}])운데크-4-엔-10-일메틸)-프로판-2-올 16.5g과, 3,4-디히드로-2H-피란 4.2g과, α-트리플루오로메틸-2-프로필-아다만탄-2-일 아크릴레이트 31.6g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 85%)

<227> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 10,500이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.7이었다.

<228> 실시예 3-8

<229>

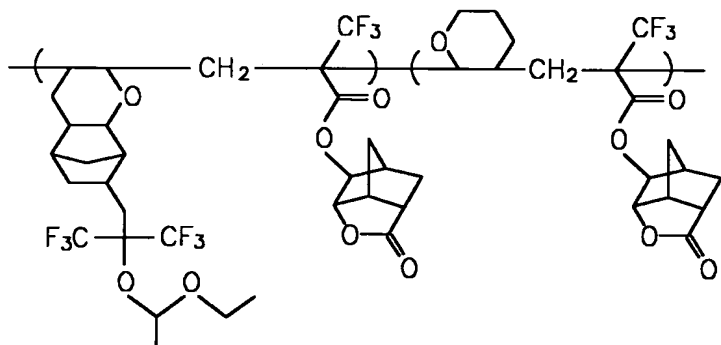


<230> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(3-옥사-트리시클로 [6.2.1.0^{2,7}]운텍-4-엔-10-일메틸)-프로판-2-올 16.5g과, 3,4-디히드로-2H-피란 4.2g과, α -트리플루오로메틸-1-아다만탄-1-일-1-메틸-에틸 아크릴레이트 31.6g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파워더 상태의 폴리머를 얻었다. 이것을 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 81%)

<231> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 11,500이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.8이었다.

<232> 실시예 3-9

<233>



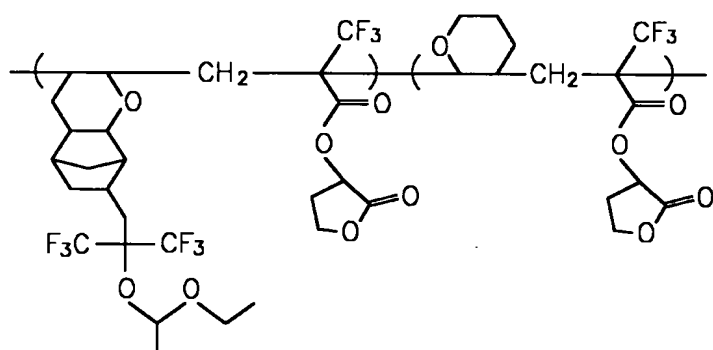
<234> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 10-[2-(1-에톡시-에톡시)-3,3,3-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필]-3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운텍-4-엔 20.1g과, 3,4-디히드로-2H-피란 4.2g과, α -트리플루오로메틸-5-옥소-4-옥사-트리시클로[4.2.1.0^{3,7}]논-2-일 아크릴레이트 27.6g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간

동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 이것을 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 83%)

<235> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 13,500이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.9이었다.

<236> 실시예 3-10

<237>

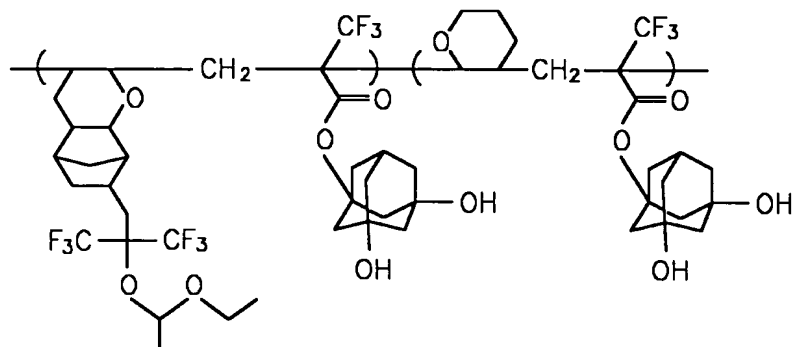


<238> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 10-[2-(1-에톡시-에톡시)-3,3,3-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필]-3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔 20.1g과, 3,4-디히드로-2H-피란 4.2g과, α-트리플루오로메틸-2-옥소-테트라히드로-푸란-3-일 에스테르 22.4g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 89%)

<239> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 17,500이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.7이었다.

<240> 실시예 3-11

<241>

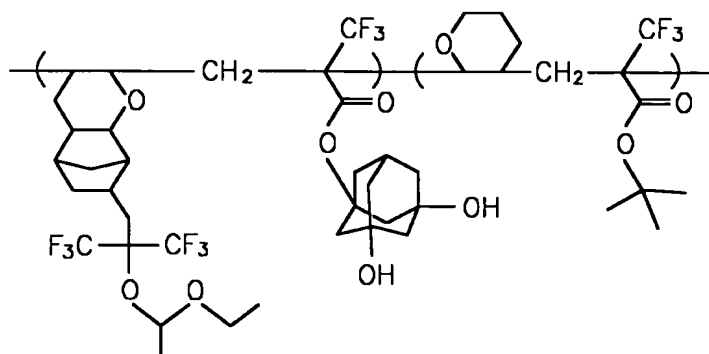


<242> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 10-[2-(1-에톡시-에톡시)-3,3,3-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필]-3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데크-4-엔 20.1g과, 3,4-디히드로-2H-피란 4.2g과, α -트리플루오로메틸-3,5-디히드록시-아다만탄-1-일 아크릴레이트 30.6g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 84%)

<243> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 21,500이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.0이었다.

<244> 실시예 3-12

<245>

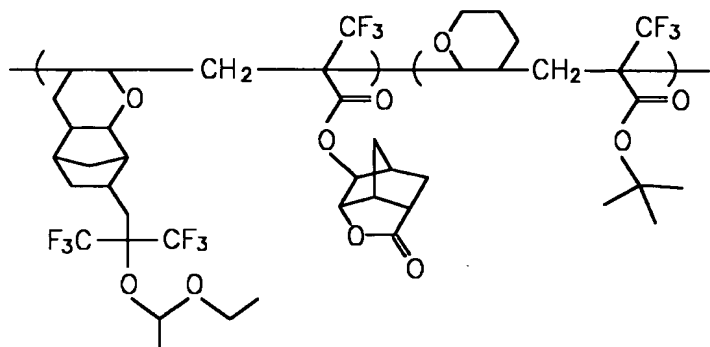


<246> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 10-[2-(1-에톡시-에톡시)-3,3,3-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필]-3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔 20.1g과, 3,4-디히드로-2H-피란 4.2g과, α-트리플루오로메틸-3,5-디히드록시-아다만탄-1-일 아크릴레이트 15.3g과, 2-트리플루오로메틸 t-부틸아크릴레이트 9.8g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 81%)

<247> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 17,500이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.8이었다.

<248> 실시예 3-13

<249>



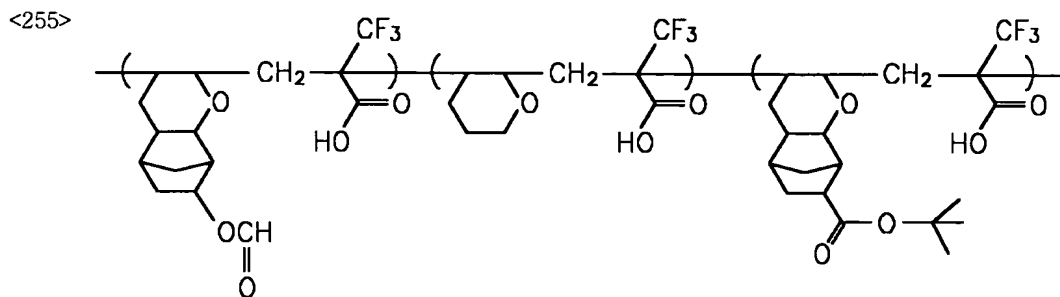
<250> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 합성된 10-[2-(1-에톡시-에톡시)-3,3,3-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필]-3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔 20.1g과, 3,4-디히드로-2H-피란 4.2g과, α-트리플루오로메틸-5-옥소-4-옥사-트리시클로[4.2.1.0^{3,7}]논-2-일 아크릴레이트 13.8g과, 2-트리플루오로메틸 t-부틸아크릴레이트 9.8g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 여기에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양 만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜서 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 81%)

<251> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 19,100이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.9이었다.

<252> 실시예 4

<253> 헥사폴리머의 제조

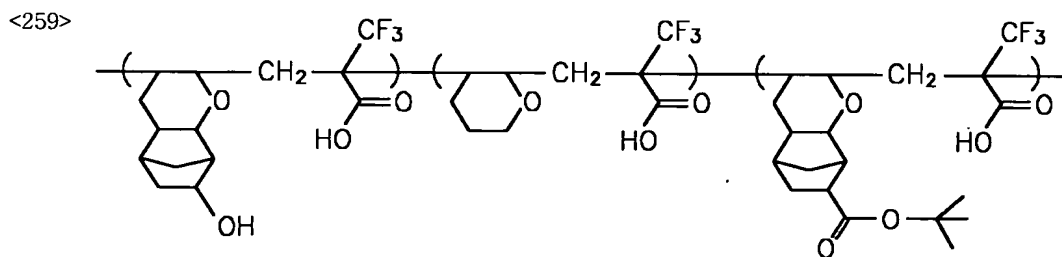
<254> 실시예 4-1



<256> 상기 합성예에서와 같은 방법으로 얻어진 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-일 포르메이트 9.7g, 3-옥사-트리시클로[6.2.1.0^{2,7}]운데-4-엔-10-카르복실레이트 12.5g, 디히드로피란 4.2g, 및 2-트리플루오로메틸 아크릴산 21g을 미리 정제된 THF 100g에 넣고 녹인 후, 질소로 디가싱하고 퍼징하였다. 얻어진 결과물에 2,2'-AIBN을 총 모노머를 기준으로 2 mol%의 양만큼 넣어서 녹였다. 70℃의 온도에서 12시간 동안 가열한 후 헥산에 침전시켜 파우더 상태의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머를 다시 THF에 녹이고 헥산에 침전시키는 과정을 2회 반복하여 정제하였다. 50℃의 온도하에서 진공 감압 상태로 24시간 동안 건조하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 66%)

<257> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 13,700이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.1이었다.

<258> 실시예 4-2



<260> 실시예 4-1에서 얻어진 폴리머를 실시예 1-3에서와 동일한 방법으로 가수분해시킨 후 정제하여 상기 구조의 원하는 생성물을 얻었다. (수율: 85%)

<261> 이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(M_w)은 13,500이었고, 다분산도(M_w/M_n)는 1.95이었다

<262> 실시예 5

<263> 레지스트 조성물의 제조 및 리소그래피 퍼포먼스

<264> 실시예 5-1

<265> 실시예 1-1 내지 실시예 1-3에서 얻어진 코폴리머(1.0g)들을 각각 PAG (photoacid generator) 인 트리페닐술포늄 노나플레이트 (triphenylsulfonium nonaflate) (0.03g)와, 유기 염기인 트리에탄올아민 (triethanolamine) (2mg)과 함께, 시클로헥사논 (8.0g) 용액에 넣어 완전히 녹인 후, 각각 $0.2\mu\text{m}$ 멤브레인 필터를 이용하여 걸러서 레지스트 용액들을 얻었다. 이들 레지스트 용액을 유기 ARC (anti-reflective coating)가 코팅된 Si 웨이퍼상에 약 $0.27\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하였다.

<266> 그 후, 120°C 의 온도에서 90초 동안 프리베이킹(pre-baking)을 실시한 후, ArF 엑시머 레이저 스테퍼 (NA = 0.78)를 이용해 노광한 후, 120°C 의 온도에서 90초 동안 PEB (post-exposure baking)를 실시하였다.

<267> 그 후, 2.38 중량% TMAH (tetramethylammonium hydroxide) 용액을 사용하여 약 60초 동안 현상하여 레지스트 패턴을 각각 형성하였다.

<268> 그 결과, 노광 도즈량을 약 $10 \sim 30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 으로 하였을 때 $0.11\mu\text{m}$ 라인 앤드 스페이스 패턴 (lines and spaces pattern)이 얻어지는 것을 확인하였다.

<269> 실시예 5-2

<270> 실시예 1-4 내지 실시예 1-14에서 얻어진 코폴리머(1.0g)들을 각각 PAG인 트리페닐술포늄 노나 플레이트 (0.03g)와, 유기 염기인 트리에탄올아민 (2mg)과 함께, 시클로헥사논 (8.0g) 용액에 넣어 완전히 녹인 후, 각각 0.2 μ m 멤브레인 필터를 이용하여 걸러서 레지스트 용액들을 얻었다. 이들 레지스트 용액을 유기 ARC가 코팅된 Si 웨이퍼상에 약 0.27 μ m의 두께로 코팅하였다.

<271> 그 후, 120℃의 온도에서 90초 동안 프리베이킹을 실시한 후, KrF 엑시머 레이저 스테퍼 (NA = 0.80)를 이용해 노광한 후, 120℃의 온도에서 90초 동안 PEB 를 실시하였다.

<272> 그 후, 2.38 중량% TMAH 용액을 사용하여 약 60초 동안 현상하여 레지스트 패턴을 각각 형성하였다.

<273> 그 결과, 노광 도즈량을 약 10 ~ 30 mJ/cm²으로 하였을 때 0.18 μ m 라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<274> 실시예 5-3

<275> 실시예 1-1 내지 실시예 1-14에서 얻어진 코폴리머(1.0g)들을 각각 PAG인 트리페닐술포늄 노나 플레이트 (0.03g)와, 유기 염기인 트리에탄올아민 (2mg)과 함께, 시클로헥사논 (8.0g) 용액에 넣어 완전히 녹인 후, 각각 0.2 μ m 멤브레인 필터를 이용하여 걸러서 레지스트 용액들을 얻었다. 이들 레지스트 용액을 유기 ARC가 코팅된 Si 웨이퍼상에 약 0.23 μ m의 두께로 코팅하였다.

<276> 그 후, 120℃의 온도에서 90초 동안 프리베이킹을 실시한 후, F₂ 엑시머 레이저 스테퍼 (NA = 0.85)를 이용해 노광한 후, 120℃의 온도에서 90초 동안 PEB 를 실시하였다.

<277> 그 후, 2.38 중량% TMAH 용액을 사용하여 약 60초 동안 현상하여 레지스트 패턴을 각각 형성하였다.

<278> 그 결과, 노광 도즈량을 약 $10 \sim 30 \text{ mJ/cm}^2$ 으로 하였을 때 $0.18\mu\text{m}$ 라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<279> 실시예 5-4

<280> 실시예 2-1 내지 실시예 2-4에서 얻어진 테트라폴리머(1.0g)들을 각각 PAG인 트리페닐술포늄 트리플레이트 (0.02g)와, 유기 염기인 트리이소데실아민 (2mg)과 함께, 시클로헥사논 (8.0g) 용액에 넣어 완전히 녹인 후, 각각 $0.2\mu\text{m}$ 멤브레인 필터를 이용하여 걸러서 레지스트 용액들을 얻었다. 이들 레지스트 용액을 유기 ARC가 코팅된 Si 웨이퍼상에 약 $0.3\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하였다.

<281> 그 후, 120°C 의 온도에서 90초 동안 프리베이킹을 실시한 후, ArF 엑시머 레이저 스테퍼 (NA = 0.6)를 이용해 노광한 후, 120°C 의 온도에서 90초 동안 PEB 를 실시하였다.

<282> 그 후, 2.38 중량% TMAH 용액을 사용하여 약 60초 동안 현상하여 레지스트 패턴을 각각 형성하였다.

<283> 그 결과, 노광 도즈량을 약 $10 \sim 30 \text{ mJ/cm}^2$ 으로 하였을 때 $0.15\mu\text{m}$ 라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<284> 실시예 5-5

<285> 실시예 2-5 내지 실시예 2-8에서 얻어진 테트라폴리머(1.0g)들을 각각 PAG인 트리페닐술포늄 퍼플루오로부탄술포네이트 (0.03g)와, 유기 염기인 트리이소데실아민 (2mg)과 함께, 시클로헥사논 (8.0g) 용액에 넣어 완전히 녹인 후, 실시예 5-4에서와 같은 방법으로 레지스트 조성물을 제조하고 리소그래피 퍼포먼스를 평가하였다.

<286> 그 결과, 노광 도즈량을 약 $10 \sim 30 \text{ mJ/cm}^2$ 으로 하였을 때 $0.15\mu\text{m}$ 라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<287> 실시예 5-6

<288> 실시예 2-9 및 실시예 2-10에서 얻어진 테트라폴리머(1.0g)들을 각각 PAG인 트리페닐술포늄 노나플레이트 (0.15g) 및 트리페닐술포늄 트리플레이트 (0.1g)와, 유기 염기인 트리아소데실아민 (2mg)과 함께, PGMEA (propylene glycol monomethyl ether acetate) (8.0g) 용액에 넣어 완전히 녹인 후, 각각 $0.2\mu\text{m}$ 멤브레인 필터를 이용하여 걸러서 레지스트 용액들을 얻었다. 이들 레지스트 용액을 유기 ARC가 코팅된 Si 웨이퍼상에 약 $0.2\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하였다.

<289> 그 후, 120°C 의 온도에서 90초 동안 프리베이킹을 실시한 후, F_2 엑시머 레이저 스테퍼 (NA = 0.85)를 이용해 노광한 후, 120°C 의 온도에서 90초 동안 PEB 를 실시하였다.

<290> 그 후, 2.38 중량% TMAH 용액을 사용하여 약 60초 동안 현상하여 레지스트 패턴을 각각 형성하였다.

<291> 그 결과, 노광 도즈량을 약 $10 \sim 30 \text{ mJ/cm}^2$ 으로 하였을 때 $0.15\mu\text{m}$ 라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<292> 실시예 5-7

<293> 실시예 2-9 및 실시예 2-10에서 얻어진 테트라폴리머(1.0g)들을 각각 PAG인 트리페닐술포늄 노나플레이트 (0.03g)와, 및 유기 염기인 트리아소데실아민 (2mg)과 함께, PGMEA (8.0g) 용액에 넣어 완전히 녹인 후, 각각 $0.2\mu\text{m}$ 멤브레인 필터를 이용하여 걸러서 레지스트 용액들을 얻었다. 이들 레지스트 용액을 유기 ARC가 코팅된 Si 웨이퍼상에 약 $0.3\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하였다.

<294> 그 후, 120℃의 온도에서 90초 동안 프리베이킹을 실시한 후, ArF 엑시머 레이저 스테퍼 (NA = 0.75)를 이용해 노광한 후, 120℃의 온도에서 90초 동안 PEB 를 실시하였다.

<295> 그 후, 2.38 중량% TMAH 용액을 사용하여 약 60초 동안 현상하여 레지스트 패턴을 각각 형성하였다.

<296> 그 결과, 노광 도즈량을 약 10 ~ 30 mJ/cm²으로 하였을 때 0.12 μ m 라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<297> 실시예 5-8

<298> 실시예 2-9 및 실시예 2-10에서 얻어진 테트라폴리머(1.0g)들을 각각 PAG인 트리페닐술포늄 노나플레이트 (0.03g)와, 유기 염기인 트리이소데실아민 (2mg)과 함께, PGMEA (8.0g) 용액에 넣어 완전히 녹인 후, 각각 0.2 μ m 멤브레인 필터를 이용하여 걸러서 레지스트 용액들을 얻었다. 이들 레지스트 용액을 유기 ARC가 코팅된 Si 웨이퍼상에 약 0.25 μ m의 두께로 코팅하였다.

<299> 그 후, 120℃의 온도에서 90초 동안 프리베이킹을 실시한 후, KrF 엑시머 레이저 스테퍼 (NA = 0.80)를 이용해 노광한 후, 120℃의 온도에서 90초 동안 PEB 를 실시하였다.

<300> 그 후, 2.38 중량% TMAH 용액을 사용하여 약 60초 동안 현상하여 레지스트 패턴을 각각 형성하였다. 그 결과, 노광 도즈량을 약 10 ~ 30 mJ/cm²으로 하였을 때 0.18 μ m 라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<301> 실시예 5-9

<302> 실시예 3-1 내지 실시예 3-13에서 얻어진 테트라폴리머(1.0g)들을 각각 PAG인 트리페닐술포늄 노나플레이트 (0.03g)와, 유기 염기인 트리이소데실아민 (2mg)과 함께, 시클로헥사논 (8.0g) 용액에 넣어 완전히 녹인 후, 각각 0.2 μ m 멤브레인 필터를 이용하여 걸러서 레지스트 용액들을

얻었다. 이들 레지스트 용액을 유기 ARC가 코팅된 Si 웨이퍼상에 약 $0.3\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하였다.

<303> 그 후, 120°C 의 온도에서 90초 동안 프리베이킹을 실시한 후, ArF 엑시머 레이저 스테퍼 (NA = 0.6)를 이용해 노광한 후, 120°C 의 온도에서 90초 동안 PEB 를 실시하였다.

<304> 그 후, 2.38 중량% TMAH 용액을 사용하여 약 60초 동안 현상하여 레지스트 패턴을 각각 형성하였다.

<305> 그 결과, 노광 도즈량을 약 $10 \sim 30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 으로 하였을 때 $0.15\mu\text{m}$ 라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<306> 실시예 5-10

<307> 실시예 3-1 내지 실시예 3-13에서 얻어진 테트라폴리머(1.0g)들을 각각 PAG인 트리페닐술포늄 노나플레이트 (0.03g) 및 유기 염기인 트라이소데실아민 (2mg)과 함께, 시클로헥사논 (8.0g) 용액에 넣어 완전히 녹인 후, 각각 $0.2\mu\text{m}$ 멤브레인 필터를 이용하여 걸러서 레지스트 용액들을 얻었다. 이들 레지스트 용액을 유기 ARC가 코팅된 Si 웨이퍼상에 약 $0.3\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하였다.

<308> 그 후, 120°C 의 온도에서 90초 동안 프리베이킹을 실시한 후, KrF 엑시머 레이저 스테퍼 (NA = 0.8)를 이용해 노광한 후, 120°C 의 온도에서 90초 동안 PEB 를 실시하였다.

<309> 그 후, 2.38 중량% TMAH 용액을 사용하여 약 60초 동안 현상하여 레지스트 패턴을 각각 형성하였다.

<310> 그 결과, 노광 도즈량을 약 $10 \sim 30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 으로 하였을 때 $0.18\mu\text{m}$ 라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<311> 실시예 5-11

<312> 실시예 3-1 내지 실시예 3-13에서 얻어진 테트라폴리머(1.0g)들을 각각 PAG인 트리페닐술포늄 노나플레이트 (0.03g)와, 유기 염기인 트리이소데실아민 (2mg)과 함께, 시클로헥사논 (8.0g) 용액에 넣어 완전히 녹인 후, 각각 0.2 μ m 멤브레인 필터를 이용하여 걸러서 레지스트 용액들을 얻었다. 이들 레지스트 용액을 유기 ARC가 코팅된 Si 웨이퍼상에 약 0.2 μ m의 두께로 코팅하였다.

<313> 그 후, 120℃의 온도에서 90초 동안 프리베이킹을 실시한 후, F₂ 엑시머 레이저 스테퍼 (NA = 0.85)를 이용해 노광한 후, 120℃의 온도에서 90초 동안 PEB 를 실시하였다.

<314> 그 후, 2.38 중량% TMAH 용액을 사용하여 약 60초 동안 현상하여 레지스트 패턴을 각각 형성하였다.

<315> 그 결과, 노광 도즈량을 약 10 ~ 30 mJ/cm²으로 하였을 때 0.15 μ m 라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

<316> 실시예 5-12

<317> 실시예 4-1 및 실시예 4-2에서 얻어진 헥사폴리머(1.0g)들을 각각 PAG인 트리페닐술포늄 퍼플루오로부탄술포네이트 (0.03g)와, 유기 염기인 트리이소데실아민 (2mg)과 함께, 시클로헥사논 (8.0g) 용액에 넣어 완전히 녹인 후, 실시예 5-4에서와 같은 방법으로 레지스트 조성물을 제조하고 리소그래피 퍼포먼스를 평가하였다.

<318> 그 결과, 노광 도즈량을 약 10 ~ 30 mJ/cm²으로 하였을 때 0.15 μ m 라인 앤드 스페이스 패턴이 얻어지는 것을 확인하였다.

【발명의 효과】

- <319> 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머와 α -플루오르화 아크릴레이트 모노머와의 교호 공중합체를 기본 구조로 하고 있다. 본 발명에 따른 감광성 폴리머에서 α -플루오르화 아크릴레이트 모노머 유니트의 α 위치에서 제공되는 플루오르의 기여로 인하여 157nm에서 높은 투과도를 확보할 수 있다. 또한, 폴리머의 백본(backbone)을 구성하는 피란(pyran) 링과 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머 유니트의 극성으로 인하여 하부 막질에 대하여 우수한 접착력 및 습윤성(wettability)을 확보할 수 있으며, 환상의 비닐 에테르 구조 아래에 결합된 노르보르넨 구조로 인하여 건식 식각에 대한 충분한 내성을 확보할 수 있다.
- <320> 또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머를 얻기 위한 합성법이 매우 간단하므로, 현재 포토레지스트 제조용 폴리머로서 광범위하게 사용되고 있는 다양한 노르보르넨 유도체의 대부분을 활용하여 다양한 다중환 구조의 모노머를 합성할 수 있다. 따라서, 요구되는 조건에 따라 다양한 구조의 공중합체를 용이하게 생산할 수 있다.
- <321> 특히, 종래 기술에서는 건식 식각에 대한 내성이 우수한 것으로 알려진 노르보르넨 유도체들간의 중합을 위하여 중금속 촉매를 사용하였으므로 이를 원료로 하여 제조되는 레지스트 조성물의 오염을 유발하여 레지스트의 상용화가 불가능하였으나, 본 발명에 따른 레지스트 조성물을 구성하는 감광성 폴리머는 라디칼 중합을 이용하기 때문에 중금속 촉매에 의하여 오염될 염려 없이 다중환 구조의 백본을 가질 수 있다.
- <322> 또한, 본 발명에 따른 레지스트 조성물을 구성하는 감광성 폴리머는 KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm) 및 F₂ 엑시머 레이저 광원을 포함하는 다양한 광원에 적용될 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 페닐기(phenyl group), 무수물(anhydride) 또는 카르복실기(carboxyl group) 등과 같은 투과도를 불량하게 하는 작용기

(functional group) 함량을 최소화하거나 배제시킬 수 있으므로, 157nm의 F₂ 엑시머 레이저 광원을 사용하는 경우 우수한 투과도를 얻을 수 있다. 또한, 157nm에서 투과도가 매우 우수한 플루오르 화합물을 간단한 치환 방법에 의해 함유시킬 수 있다. 따라서, 투과도의 추가적인 개선이 가능하며, 고해상도의 우수한 리소그래피 특성을 제공할 수 있다.

<323> 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

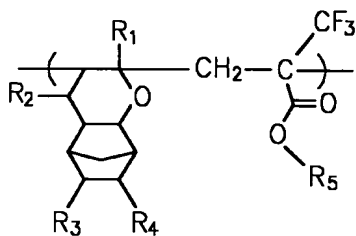
【특허청구범위】

【청구항 1】

다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머와 α -플루오르화 아크릴레이트 모노머와의 교호 공중합체(alternating copolymer)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 2】

다음 구조의 제1 반복 단위를 포함하고 3,000 ~ 100,000의 중량 평균 분자량을 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, R_1 및 R_2 는 각각 수소 원자 또는 메틸기이고, R_3 및 R_4 는 각각 수소 원자, 히드록시기(hydroxyl group), 또는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 탄화수소 함유기(hydrocarbon-contained group)이고, R_5 는 수소 원자 또는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 탄화수소 함유기임.

【청구항 3】

제2항에 있어서,

R_3 , R_4 및 R_5 중 적어도 하나는 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 4】

제2항에 있어서,

R_3 및 R_4 중 적어도 하나는 알킬기, 히드록시알킬기, 알킬옥시기, 카르복실기, 카르보닐기, 에스테르기, 플루오르화된 알킬옥시기(fluorinated alkyloxy group), 또는 플루오로알킬기를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 5】

제2항에 있어서,

R_5 는 알킬기, 히드록시 알킬기, 플루오로알킬기, 또는 산에 의해 분해 가능한 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 6】

제5항에 있어서,

R_5 는 t-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 또는 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{13}$ 의 지환식 탄화수소기를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 7】

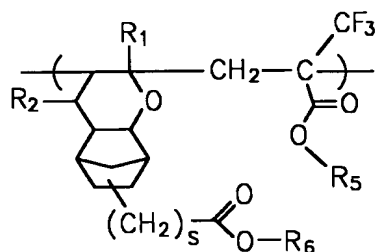
제6항에 있어서,

R_5 는 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜킬 또는 2-에틸-2-펜킬기를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 8】

제2항에 있어서,

상기 제1 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, R₆은 산에 의해 분해 가능한 C₄ ~ C₁₃의 탄화수소기이고, s는 0 ~ 2의 정수임.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

R₆은 t-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 또는 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₁₃의 지환식 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

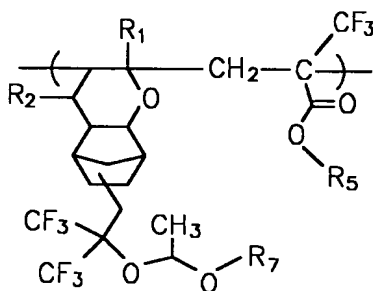
【청구항 10】

제9항에 있어서,

R₆은 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실, 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜킬 또는 2-에틸-2-펜킬기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

제2항에 있어서,

상기 제1 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



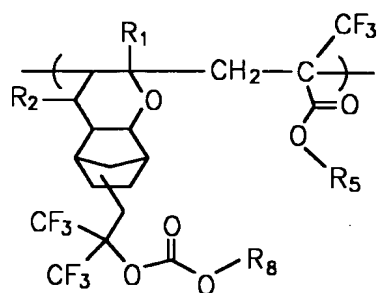
식중, R_7 은 $C_1 \sim C_{13}$ 의 탄화수소기임.

제11항에 있어서,

R₇은 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 또는 시클로헥실기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

제2항에 있어서,

상기 제1 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, R_8 은 $C_1 \sim C_{13}$ 의 탄화수소기임.

【청구항 14】

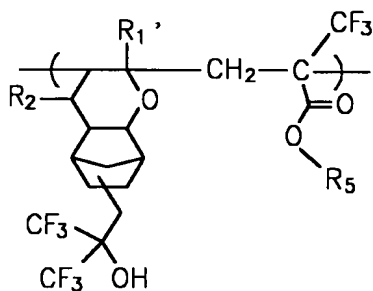
제13항에 있어서,

R_8 은 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실, 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜킬 또는 2-에틸-2-펜킬기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 15】

제2항에 있어서,

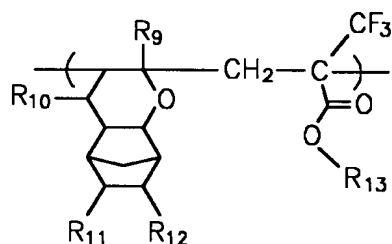
상기 제1 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



【청구항 16】

제2항에 있어서,

다음 구조의 제2 반복 단위를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, R₉ 및 R₁₀은 각각 수소 원자 또는 메틸기이고, R₁₁ 및 R₁₂는 각각 수소 원자, 히드록시기, 또는 C₁ ~ C₂₀의 탄화수소 함유기이고, R₁₃은 수소 원자 또는 C₁ ~ C₂₀의 탄화수소 함유기임.

【청구항 17】

제16항에 있어서,

R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃ 중 적어도 하나는 산에 의해 분해 가능한 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 18】

제16항에 있어서,

R_{11} 및 R_{12} 중 적어도 하나는 알킬기, 히드록시알킬기, 알킬옥시기, 카르복실기, 카르보닐기, 에스테르기, 플루오르화된 알킬옥시기, 또는 플루오로알킬기를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 19】

제16항에 있어서,

R_{13} 은 알킬기, 히드록시 알킬기, 플루오로알킬기, 또는 산에 의해 분해 가능한 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 20】

제19항에 있어서,

R_{13} 은 t-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 또는 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{13}$ 의 지환식 탄화수소기를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 21】

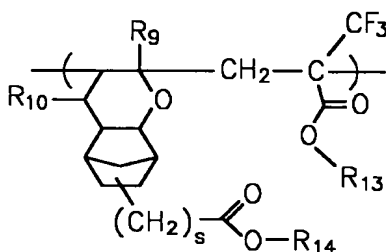
제20항에 있어서,

R_{13} 은 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실, 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜킬 또는 2-에틸-2-펜킬기를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 22】

제16항에 있어서,

상기 제2 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, R_{14} 는 산에 의해 분해 가능한 $C_4 \sim C_{13}$ 의 탄화수소기이고, s 는 0 ~ 2의 정수임.

【청구항 23】

제22항에 있어서,

R_{14} 는 t -부틸기, 테트라히드로피라닐기, 또는 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{13}$ 의 지환식 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 24】

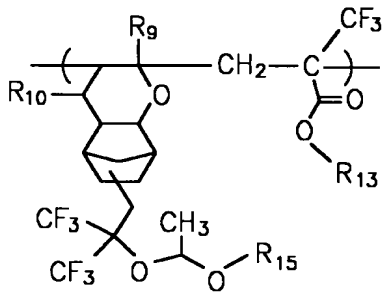
제23항에 있어서,

R_{14} 는 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실, 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜킬 또는 2-에틸-2-펜킬기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 25】

제16항에 있어서,

상기 제2 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, R₁₅는 C₁ ~ C₁₃의 탄화수소기임.

【청구항 26】

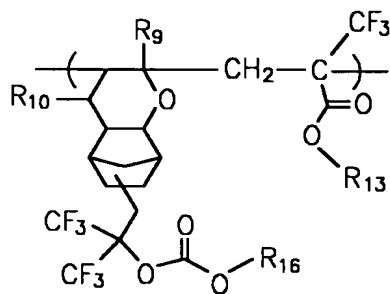
제25항에 있어서,

R₁₅는 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 또는 시클로헥실기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 27】

제16항에 있어서,

상기 제2 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, R₁₆은 C₁ ~ C₁₃의 탄화수소기임.

【청구항 28】

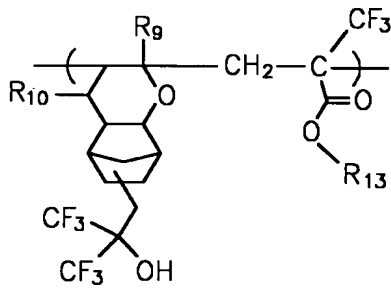
제27항에 있어서,

R₁₆은 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실, 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜틸 또는 2-에틸-2-펜틸기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 29】

제16항에 있어서,

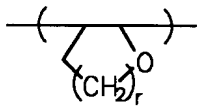
상기 제2 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



【청구항 30】

제2항 또는 제16항에 있어서,

다음 구조의 디히드로푸란(dihydrofuran) 또는 디히드로피란(dihydropyrane) 모노머 유닛을 포함하는 제3 반복 단위를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

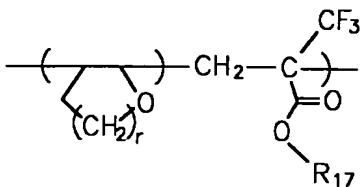


식중, r은 1 또는 2임.

【청구항 31】

제30항에 있어서,

상기 제3 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, R₁₇은 알킬기, 히드록시 알킬기, 플루오로알킬기, 또는 산에 의해 분해 가능한 기임.

【청구항 32】

제31항에 있어서,

R_{17} 은 t-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 또는 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{13}$ 의 지환식 탄화수소기를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 33】

제32항에 있어서,

R_{17} 은 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜킬 또는 2-에틸-2-펜킬기를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 34】

제2항에 있어서,

상기 제1 반복 단위(k)와,

무수 말레인산 모노머 유닛, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머 유닛, 노르보르넨 모노머 유닛, 및 디히드로푸란 또는 디히드로 피란 모노머 유닛으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 제2 반복 단위(l)를 포함하고,

여기서, $k/(k+1) = 0.01 \sim 0.8$ 인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 35】

제16항에 있어서,

상기 제1 반복 단위(k)와,

상기 제2 반복 단위(l)와,

무수 말레인산 모노머 유닛, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머 유닛, 노르보르넨 모노머 유닛, 및 디히드로푸란 또는 디히드로 피란 모노머 유닛으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 제3 반복 단위(m)를 포함하고,
여기서, $k/(k+l+m) = 0.01 \sim 0.8$ 이고, $l/(k+l+m) = 0.01 \sim 0.8$ 인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 36】

제31항에 있어서,

상기 제1 반복 단위(k)와,

상기 제2 반복 단위(l)와,

상기 제3 반복 단위(m)와,

무수 말레인산 모노머 유닛, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머 유닛, 노르보르넨 모노머 유닛, 및 디히드로푸란 또는 디히드로 피란 모노머 유닛으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 제4 반복 단위(n)를 포함하고,

여기서, $k/(k+l+m+n) = 0.01 \sim 0.8$ 이고, $l/(k+l+m+n) = 0.01 \sim 0.8$ 이고, $m/(k+l+m+n) = 0.01 \sim 0.8$ 인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

【청구항 37】

(a) 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머와 α -플루오르화 아크릴레이트 모노머와의 교호 공중합체 (alternating copolymer)를 포함하는 감광성 폴리머와,

(b) PAG (photoacid generator)를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 38】

(a) 다중환 구조의 알케닐 에테르 모노머와 α -플루오르화 아크릴레이트 모노머와의 제1 교호 공중합체와, 디히드로푸란 또는 디히드로피란 모노머와 α -플루오르화 아크릴레이트 모노머와의 제2 교호 공중합체를 포함하는 감광성 폴리머와,

(b) PAG를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 39】

제37항 또는 제38항에 있어서,

상기 감광성 폴리머의 중량 평균 분자량은 3,000 ~ 100,000인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 40】

제37항 또는 제38항에 있어서,

상기 PAG는 상기 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 1 ~ 30 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 41】

제37항 또는 제38항에 있어서,

상기 PAG는 트리아릴술포늄염 (triarylsulfonium salts), 디아릴이오도늄염 (diaryliodonium salts), 술포네이트 (sulfonates) 또는 그 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 42】

제41항에 있어서,

상기 PAG는 트리페닐술포늄 트리플레이트 (triphenylsulfonium triflate), 트리페닐술포늄 안티모네이트 (triphenylsulfonium antimonate), 디페닐이오도늄 트리플레이트 (diphenyliodonium triflate), 디페닐이오도늄 안티모네이트 (diphenyliodonium antimonate), 메톡시디페닐이오도늄 트리플레이트 (methoxydiphenyliodonium triflate), 디-t-부틸디페닐이오도늄 트리플레이트 (di-t-butylidiphenyliodonium triflate), 2,6-디니트로벤질 술포네이트 (2,6-dinitrobenzyl sulfonates), 피로갈롤 트리스(알킬술포네이트) (pyrogallol tris(alkylsulfonates)), N-히드록시숙신이미드 트리플레이트 (N-hydroxysuccinimide triflate), 노르보르넨-디카르복스이미드-트리플레이트 (norbornene-dicarboximide-triflate), 트리페닐술포늄 노나플레이트 (triphenylsulfonium nonaflate), 디페닐이오도늄 노나플레이트 (diphenyliodonium nonaflate), 메톡시디페닐이오도늄 노나플레이트 (methoxydiphenyliodonium nonaflate), 디-t-부틸디페닐이오도늄 노나플레이트 (di-t-butylidiphenyliodonium nonaflate), N-히드록시숙신이미드 노나플레이트 (N-hydroxysuccinimide nonaflate), 노르보르넨-디카르복스이미드-노나플레이트 (norbornene-dicarboximide-nonaflate), 트리페닐술포늄 퍼플루오로부탄술포네이트 (triphenylsulfonium perfluorobutanesulfonate), 트리페닐술포늄 퍼플루오로옥탄술포네이트 (PFOS) (triphenylsulfonium perfluorooctanesulfonate), 디페닐이오도늄 PFOS (diphenyliodonium PFOS), 메톡시디페닐이오도늄 PFOS (methoxydiphenyliodonium PFOS), 디-t-

부틸디페닐이오도늄 트리플레이트 (di-t-butyl diphenyliodonium triflate), N-히드록시숙신이미드 PFOS (N-hydroxysuccinimide PFOS), 노르보르넨-디카르복스이미드 PFOS (norbornene-dicarboximide PFOS), 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 43】

제37항 또는 제38항에 있어서,

유기 염기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 44】

제43항에 있어서,

상기 유기 염기는 상기 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 0.01 ~ 2.0 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 45】

제43항에 있어서,

상기 유기 염기는 3차 아민(tertiary amine)으로 이루어지는 화합물을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 46】

제43항에 있어서,

상기 유기 염기는 트리에틸아민 (triethylamine), 트리이소부틸아민

(triisobutylamine), 트리아소옥틸아민 (triioctylamine), 트리아소데실아민 (triisodecylamine), 디에탄올아민 (diethanolamine), 트리에탄올아민 (triethanolamine), N-알킬 치환된 피롤리디논 (N-alkyl substituted pyrrolidinone), N-알킬 치환된 카프로락탐 (N-alkyl substituted caprolactam), N-알킬 치환된 발레로락탐 (N-alkyl substituted valerolactam) 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

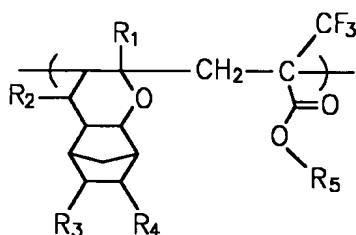
【청구항 47】

제37항 또는 제38항에 있어서,

30 ~ 200 ppm의 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 48】

(a) 다음 구조의 제1 반복 단위를 포함하는 감광성 폴리머와,



식중, R₁ 및 R₂는 각각 수소 원자 또는 메틸기이고, R₃ 및 R₄는 각각 수소 원자, 히드록시기(hydroxyl group), 또는 C₁ ~ C₂₀의 탄화수소 함유기(hydrocarbon-contained group)이고, R₅는 수소 원자 또는 C₁ ~ C₂₀의 탄화수소 함유기임.

(b) PAG를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 49】

제48항에 있어서, R_3 , R_4 및 R_5 중 적어도 하나는 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 50】

제48항에 있어서,

R_3 및 R_4 중 적어도 하나는 알킬기, 히드록시알킬기, 알킬옥시기, 카르복실기, 카르보닐기, 에스테르기, 플루오르화된 알킬옥시기, 또는 플루오로알킬기를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 51】

제48항에 있어서,

R_5 는 알킬기, 히드록시 알킬기, 플루오로알킬기, 또는 산에 의해 분해 가능한 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 52】

제51항에 있어서,

R_5 는 t-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 또는 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{13}$ 의 지환식 탄화수소기를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 53】

제52항에 있어서,

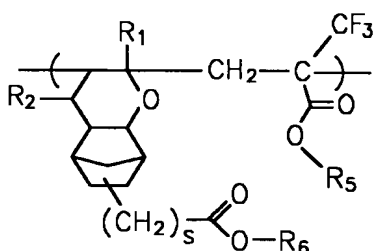
R_5 는 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보

르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜킬 또는 2-에틸-2-펜킬기를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 54】

제48항에 있어서,

상기 제1 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



식중, R₆은 산에 의해 분해 가능한 C₄ ~ C₁₃의 탄화수소기이고, s는 0 ~ 2의 정수임.

【청구항 55】

제54항에 있어서,

R₆은 t-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 또는 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₁₃의 지환식 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 56】

제55항에 있어서,

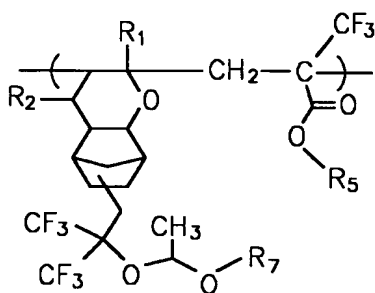
R₆은 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보

르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜킬 또는 2-에틸-2-펜킬기인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 57】

제48항에 있어서,

상기 제1 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



식중, R₇은 C₁ ~ C₁₃의 탄화수소기임.

【청구항 58】

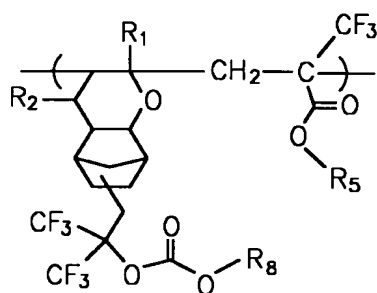
제57항에 있어서,

R₇은 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 또는 시클로헥실기인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 59】

제48항에 있어서,

상기 제1 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



식중, R_8 은 $C_1 \sim C_{13}$ 의 탄화수소기임.

【청구항 60】

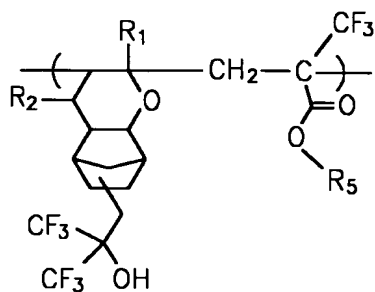
제59항에 있어서,

R_8 은 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜틸 또는 2-에틸-2-펜틸기인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 61】

제48항에 있어서,

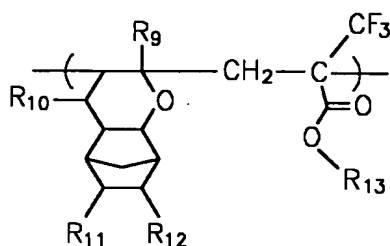
상기 제1 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



【청구항 62】

제48항에 있어서,

상기 감광성 폴리머는 다음 구조의 제2 반복 단위를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



식중, R₉ 및 R₁₀은 각각 수소 원자 또는 메틸기이고, R₁₁ 및 R₁₂는 각각 수소 원자, 히드록시기, 또는 C₁ ~ C₂₀의 탄화수소 함유기이고, R₁₃은 수소 원자 또는 C₁ ~ C₂₀의 탄화수소 함유기임.

【청구항 63】

제62항에 있어서,

R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃ 중 적어도 하나는 산에 의해 분해 가능한 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 64】

제62항에 있어서,

R_{11} 및 R_{12} 중 적어도 하나는 알킬기, 히드록시알킬기, 알킬옥시기, 카르복실기, 카르보닐기, 에스테르기, 플루오르화된 알킬옥시기, 또는 플루오로알킬기를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 65】

제62항에 있어서,

R_{13} 은 알킬기, 히드록시 알킬기, 플루오로알킬기, 또는 산에 의해 분해 가능한 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 66】

제65항에 있어서, R_{13} 은 t-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 또는 치환 또는 비치환된 비치환된 $C_6 \sim C_{13}$ 의 지환식 탄화수소기를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 67】

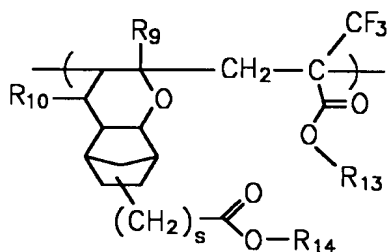
제66항에 있어서,

R_{13} 은 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜킬 또는 2-에틸-2-펜킬기를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 68】

제62항에 있어서,

상기 제2 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



식중, R₁₄는 산에 의해 분해 가능한 C₄ ~ C₁₃의 탄화수소기이고, s는 0 ~ 2의 정수임.

【청구항 69】

제68항에 있어서,

R₁₄는 t-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 또는 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₁₃의 지환식 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 70】

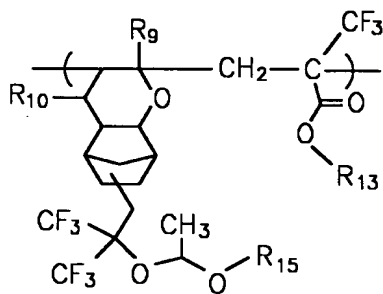
제69항에 있어서,

R₁₄는 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실, 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜틸 또는 2-에틸-2-펜틸기인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 71】

제62항에 있어서,

상기 제2 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



식중, R₁₅는 C₁ ~ C₁₃의 탄화수소기임.

【청구항 72】

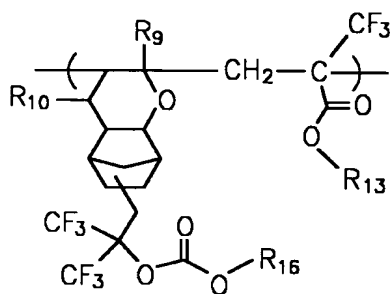
제71항에 있어서,

R₁₅는 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 또는 시클로헥실기 인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 73】

제62항에 있어서,

상기 제2 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



식중, R₁₆은 C₁ ~ C₁₃의 탄화수소기임.

【청구항 74】

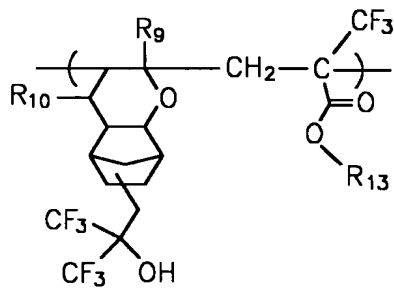
제73항에 있어서,

R₁₆은 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 또는 시클로헥실기 또는 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜틸 또는 2-에틸-2-펜틸기인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 75】

제62항에 있어서,

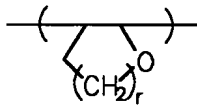
상기 제2 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



【청구항 76】

제48항 또는 제62항에 있어서,

상기 감광성 폴리머는 다음 구조의 디히드로푸란 또는 디히드로피란 모노머 유닛을 포함하는 제3 반복 단위를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

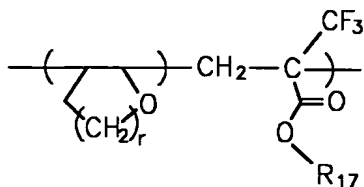


식중, r은 1 또는 2임.

【청구항 77】

제76항에 있어서,

상기 제3 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



식중, R17은 알킬기, 히드록시 알킬기, 플루오로알킬기, 또는 산에 의해 분해 가능한 기임.

【청구항 78】

제77항에 있어서,

R_{17} 은 t-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 또는 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{13}$ 의 지환식 탄화수소기를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 79】

제78항에 있어서,

R_{17} 은 1-메틸-1-시클로헥실, 1-에틸-1-시클로헥실, 1-프로필-1-시클로헥실 2-메틸-2-노르보르닐, 2-에틸-2-노르보르닐, 2-프로필-2-노르보르닐, 2-메틸-2-이소보르닐, 2-에틸-2-이소보르닐, 2-프로필-2-이소보르닐, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 8-프로필-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸, 2-프로필-2-아다만틸, 1-아다만틸-1-메틸에틸, 2-메틸-2-펜킬 또는 2-에틸-2-펜킬기를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 80】

제48항에 있어서,

상기 감광성 폴리머는

상기 제1 반복 단위(k)와,

무수 말레인산 모노머 유닛, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머 유닛, 노르보르넨 모노머 유닛, 및 디히드로푸란 또는 디히드로 피란 모노머 유닛으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 제2 반복 단위(l)를 포함하고,

여기서, $k/(k+1) = 0.01 \sim 0.8$ 인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 81】

제62항에 있어서,

상기 감광성 폴리머는

상기 제1 반복 단위(k)와,

상기 제2 반복 단위(l)와,

무수 말레인산 모노머 유닛, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머 유닛, 노르보르넨 모노머 유닛, 및 디히드로푸란 또는 디히드로 피란 모노머 유닛으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 제3 반복 단위(m)를 포함하고,

여기서, $k/(k+l+m) = 0.01 \sim 0.8$ 이고, $l/(k+l+m) = 0.01 \sim 0.8$ 인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 82】

제77항에 있어서,

상기 감광성 폴리머는

상기 제1 반복 단위(k)와,

상기 제2 반복 단위(l)와,

상기 제3 반복 단위(m)와,

무수 말레인산 모노머 유닛, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모노머 유닛, 노르보르넨 모노머 유닛, 및 디히드로푸란 또는 디히드로 피란 모노머 유닛으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 제4 반복 단위(n)를 포함하고,

여기서, $k/(k+l+m+n) = 0.01 \sim 0.8$ 이고, $l/(k+l+m+n) = 0.01 \sim 0.8$ 이고, $m/(k+l+m+n) = 0.01 \sim 0.8$ 인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 83】

제48항, 제62항 또는 제77항에 있어서,

상기 감광성 폴리머의 중량 평균 분자량은 3,000 ~ 100,000인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 84】

제48항, 제62항 또는 제77항에 있어서,

상기 PAG는 상기 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 1 ~ 30 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 85】

제48항, 제62항 또는 제77항에 있어서,

상기 PAG는 트리아릴술포늄염 (triarylsulfonium salts), 디아릴이오도늄염 (diaryliodonium salts), 술포네이트 (sulfonates) 또는 그 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 86】

제85항에 있어서,

상기 PAG는 트리페닐술포늄 트리플레이트 (triphenylsulfonium triflate), 트리페닐술포늄 안티모네이트 (triphenylsulfonium antimonate), 디페닐이오도늄 트리플레이트 (diphenyliodonium triflate), 디페닐이오도늄 안티모네이트 (diphenyliodonium antimonate),

메톡시디페닐이오도늄 트리플레이트 (methoxydiphenyliodonium triflate), 디-t-부틸디페닐이오도늄 트리플레이트 (di-t-butyldiphenyliodonium triflate), 2,6-디니트로벤질 술포네이트 (2,6-dinitrobenzyl sulfonates), 피로갈롤 트리스(알킬술포네이트) (pyrogallol tris(alkylsulfonates)), N-히드록시숙신이미드 트리플레이트 (N-hydroxysuccinimide triflate), 노르보르넨-디카르복스이미드-트리플레이트 (norbornene-dicarboximide-triflate), 트리페닐술포늄 노나플레이트 (triphenylsulfonium nonaflate), 디페닐이오도늄 노나플레이트 (diphenyliodonium nonaflate), 메톡시디페닐이오도늄 노나플레이트 (methoxydiphenyliodonium nonaflate), 디-t-부틸디페닐이오도늄 노나플레이트 (di-t-butyldiphenyliodonium nonaflate), N-히드록시숙신이미드 노나플레이트 (N-hydroxysuccinimide nonaflate), 노르보르넨-디카르복스이미드-노나플레이트 (norbornene-dicarboximide-nonaflate), 트리페닐술포늄 퍼플루오로부탄술포네이트 (triphenylsulfonium perfluorobutanesulfonate), 트리페닐술포늄 퍼플루오로옥탄술포네이트 (PFOS) (triphenylsulfonium perfluorooctanesulfonate), 디페닐이오도늄 PFOS (diphenyliodonium PFOS), 메톡시디페닐이오도늄 PFOS (methoxydiphenyliodonium PFOS), 디-t-부틸디페닐이오도늄 트리플레이트 (di-t-butyldiphenyliodonium triflate), N-히드록시숙신이미드 PFOS (N-hydroxysuccinimide PFOS), 노르보르넨-디카르복스이미드 PFOS (norbornene-dicarboximide PFOS), 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 87】

제48항, 제62항 또는 제77항에 있어서,

유기 염기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 88】

제87항에 있어서,

· 상기 유기 염기는 상기 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 0.01 ~ 2.0 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 89】

제87항에 있어서,

상기 유기 염기는 3차 아민(tertiary amine)으로 이루어지는 화합물을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 90】

제87항에 있어서,

상기 유기 염기는 트리에틸아민 (triethylamine), 트리아이소부틸아민 (triisobutylamine), 트리아이소옥틸아민 (triioctylamine), 트리아이소데실아민 (triisodecylamine), 디에탄올아민 (diethanolamine), 트리에탄올아민 (triethanolamine), N-알킬 치환된 피롤리디논 (N-alkyl substituted pyrrolidinone), N-알킬 치환된 카프로락탐 (N-alkyl substituted caprolactam), N-알킬 치환된 발레로락탐 (N-alkyl substituted valerolactam) 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

【청구항 91】

제48항, 제62항 또는 제77항에 있어서,

30 ~ 200 ppm의 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.